DIE NATURWISSENSCHAFTEN

BEGRÜNDET VON A. BERLINER UND C. THESING

UNTER MITWIRKUNG VON

J. BARTELS · E. BEDERKE · H. BROCKMANN · P. TEN BRUGGENCATE · C. W. CORRENS · H. v. FICKER
R. GRAMMEL · O. HAHN · R. HARDER · M. HARTMANN · W. HEISENBERG · K. HENKE · A. KUHN
M. v. LAUE · H. MARTIUS · R. W. POHL · H. REIN

HERAUSGEGEBEN VON

ARNOLD EUCKEN

ORGAN DER MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

37. JAHRGANG HEFT 5 (ERSTES MÄRZHEFT) 1950

INHALT:

AUFSÄTZE. Seite

Chemie und Vorgeschichtsforschung. Von W. Geilmann . . 97
Zeit und Raum im Leben der Sammelbiene. Von Ruth Beutler 102

BERICHTE.

Über die Elektrizitätsleitung in Halbleitern. Fortsetzung und Schluß. Von F. Stöckmann 105

KURZE ORIGINALMITTEILUNGEN.

Kernquadrupolfrequenzen in festem Dichloräthylen. Von Hans-Georg Dehmelt und Hubert Krüger 111
Zur Theorie der Kohlenwasserstoffverbrennung. Von Karl Bechert 112
Neue Phasen vom MnP (B 31)-Typ. Von Hermann Pfisterer und Konrad Schubert 112
Über eine neue Synthese von Cystathionin. Von Alfons Schöberl und Annemarie Wagner 113
Der Einfluß von Wuchsstoff auf die Blütenbildung der Gurke. Von F. Laibach und F. J. Kribben 114
Der Gigascharakter der Kulturpflanzen als Ursache für die schlechten Leistungen künstlich polyploid gemachter Nutzpflanzen. Von F. Schwanitz 115
Nochmals zur Frage der Inaktivierung des Blattrollvirus und der Überführung des Blattrollvirus in A-Virus bei Solanum tuberosum. Von Karl Rippel 116
Über einen thermolabilen tierischen Wuchsstoff. Von Karl Beller und Theodor Bersin 116
Diskussionsbeitrag zu den Vorgängen bei der Mutation und Inaktivierung von biologischen Elementareinheiten. Von K. Sommermeyer 117

BESPRECHUNGEN.

Friedrich Hund, Einführung in die theoretische Physik. (Ref.: R. Becker) 118
A. Kuhn, Kolloidchemisches Taschenbuch. (Ref.: E. Wicke) 119
K. H. Bauer, Das Krebsproblem. (Ref.: Heinrich Martius) 119
Walter Fischer und Georg B. Gruber, Fünfzig Jahre Pathologie in Deutschland. (Ref.: H. Beitzke) 120

Analyse der Metalle

Herausgegeben vom

Chemiker-Fachausschuß der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute e. V.

Dr.-Ing. O. Proske, Leiter, und Prof. Dr. H. Blumenthal, stellvertr. Leiter

Erster Band:

Schiedsverfahren

Zweite Auflage

Mit 25 Textabbildungen. VIII, 508 Seiten. 1949. DMark 36.—; Halbleinen DMark 38.40

Das vorliegende Werk „Analyse der Metalle, I. Band: Schiedsverfahren" beruht auf einer Gemeinschaftsarbeit von etwa 60 Chemikern, die als Fachleute auf dem Gebiete der Analyse der in dem Buche aufgeführten etwa 30 Metalle anzusprechen sind. Diese Standardanalysen, die in dem Werke eingehend beschrieben sind, kann man als Normen bezeichnen, soweit solche bei Analysenverfahren überhaupt möglich sind. Als „Schiedsverfahren" werden grundsätzlich solche Arbeitsvorschriften für die Analyse betrachtet, die ohne Rücksicht auf den damit verbundenen Zeitaufwand besonders zuverlässige Ergebnisse gewährleisten. Ein zweiter Band, der zur Zeit vorbereitet wird, wird die „Betriebsverfahren" behandeln.

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

erscheinen zweimal monatlich und können durch jede Sortimentsbuchhandlung bezogen werden. Preis vierteljährlich 12.— DMark, für das einzelne Heft 2.50 DMark, zuzüglich Postgebühren.

Nachdruck: Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung aller in dieser Zeitschrift zum Abdruck gelangenden Beiträge sowie ihrer Verwendung für fremdsprachige Ausgaben vor.

Sonderdrucke: Den Verfassern von Originalbeiträgen und Kurzen Originalmitteilungen stehen 75 Exemplare kostenfrei zur Verfügung.

Anzeigen werden von der Anzeigenabteilung des Verlages (Berlin W 35, Reichpietschufer 20 [Britischer Sektor], Tel. 91 29 37) angenommen. Die Preise wolle man unter Angabe der Größe und des Platzes erfragen.

Springer-Verlag

Berlin · Göttingen · Heidelberg

Redaktionelle Hinweise.

I. Allgemeines.

1. Bei der Einsendung von Manuskripten an „Die Naturwissenschaften" bittet die Redaktion die Herren Autoren, stets im Auge zu behalten, daß die Zeitschrift in erster Linie den Wünschen und Interessen des weiten Kreises ihrer Leser zu dienen hat und daß daher ihnen gegenüber Sonderwünsche der Herren Autoren in bezug auf Inhalt, Form und Umfang ihrer Veröffentlichungen zurücktreten müssen, falls die Redaktion dies für erforderlich hält.

2. Vor allem bittet die Redaktion, von der Einsendung von Aufsätzen Abstand zu nehmen, die nur für einen eng begrenzten Leserkreis verständlich und von Interesse sind, und die daher in einer Fachzeitschrift ihren richtigen Platz haben. Ausnahmen bilden knapp gefaßte Schilderungen der Ergebnisse eben fertiggestellter Arbeiten; für diese ist die Rubrik „KOM" („Kurze Originalmitteilungen") vorgesehen. Wegen Platz- und Papiermangels sind allerdings auch hier gewisse Einschränkungen nötig. In bezug auf den Inhalt: Angenommen werden können nur wirklich wichtige Arbeiten (z. B. keine bloßen Analogiearbeiten). In bezug auf den Umfang: Im Durchschnitt kann für eine einzelne KOM nur der Raum einer Spalte (etwa 1000 Silben) zur Verfügung gestellt werden.

3. Autoren, namentlich solche, welchen die Gepflogenheiten bei Veröffentlichungen in den „Naturwissenschaften" noch nicht bekannt sind, werden gebeten, in die ausführlichere Darstellung der allgemeinen redaktionellen Richtlinien Einblick zu nehmen, welche in Heft 1 des 33. Jahrgangs abgedruckt sind. Ergänzend sei hier bemerkt, daß die Rubrik „Tagesnotizen" in Zukunft nicht fortgeführt wird, daß also Einsendungen für diese zwecklos sind.

II. Spezielle Hinweise.

Alle Sendungen und Zuschriften sind zu richten an:

Redaktion der Naturwissenschaften,

(20b) Göttingen, Bürgerstraße 50.

In sämtlichen Fällen erhalten die Autoren eine Bestätigung über das Eintreffen von Manuskripten sowie über deren Annahme oder Ablehnung. In den Aufsätzen sind seltene und nur einem kleinen Leserkreis verständliche Fachausdrücke nach Möglichkeit zu vermeiden oder in einer Fußnote kurz zu erläutern. Literaturzitate sind fortlaufend zu numerieren; die angeführten Arbeiten werden dann in einem Literaturverzeichnis am Schluß der Arbeit zusammengestellt. Bei Erläuterung des Textes durch Figuren ist überflüssiger Aufwand zu vermeiden. Figurenvorlagen für Strichätzungen sind so sorgfältig herzustellen, daß nach ihnen ohne weitere Rückfragen Reinzeichnungen angefertigt werden können. Diese werden zur Zeitersparnis den Autoren im allgemeinen nicht vorgelegt, sondern seitens der Redaktion kontrolliert.

Photographische Abbildungen (Autotypien) können gebracht werden, soweit sachlich erforderlich. In vielen Fällen läßt sich jedoch das Wesentliche durch eine (leichter reproduzierbare) Zeichnung ebensogut zeigen.

Korrekturen.

Die Autoren erhalten in jedem Fall eine Fahnenkorrektur, deren umgehende Erledigung und Rücksendung (mit einem Vermerk, ob der Beitrag druckfertig oder eine Revision erforderlich ist) erbeten wird.

Besprechungsexemplare.

Es wird gebeten, von der unverlangten Zusendung von Büchern, besonders kleineren Broschüren und Zeitschriften-Heften, abzusehen und zunächst eine Anfrage an die Redaktion zu richten, die dann von sich aus Exemplare anfordern wird. — Für die Rückgabe unverlangter Sendungen kann keine Gewähr übernommen werden.

Anorganische und allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen

Herausgegeben von **G. Jander** und **W. Klemm**

Band I:

Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln

Die Grundlagen des chemischen und physikalisch-chemischen Verhaltens der Stoffe in einigen nichtwäßrigen, aber wasserähnlichen Solventien

Von

Dr. **Gerhart Jander**

o. Professor für Chemie an der Universität zu Greifswald

Mit 78 Abbildungen. X, 367 Seiten. 1949. DMark 36.—

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

37. Jahrgang Heft 5 (Erstes Märzheft) 1950

Chemie und Vorgeschichtsforschung.

Von W. Geilmann.

Die dem Boden oft nach Jahrtausenden entnommenen Fundstücke sind durch die Einwirkung von Bakterientätigkeit und Bodenlösung verändert. Erhebliche chemische Umwandlungen aller Art haben stattgefunden und das, was wir heute bergen, ist stofflich ganz etwas anderes als das, was ursprünglich in den Boden gelangte, obwohl die äußere Form noch vorzüglich erhalten sein kann. Beim Aufbewahren in einer Sammlung treten alle möglichen Erscheinungen auf, die zu einer völligen Zerstörung führen können, wenn durch sachgemäße Konservierung nicht dafür gesorgt wird, daß diese zerstörenden physikalischen und chemischen Vorgänge unterbunden werden. Dazu ist die Kenntnis der Zusammensetzung des Fundstückes und der Ursachen der weiteren Zerstörung erforderlich, um letztere ausschalten zu können. Damit wird aber die Konservierung eine rein chemische Frage, die ohne Mitwirkung eines auf diesem Sondergebiet erfahrenen Chemikers kaum möglich ist, um so mehr, da sie selten mechanisch nach einer allgemein gültigen Vorschrift erfolgen kann.

Fig. 1. Inkrustierte Scherben. Wehden, Kr. Lehe. 0,5 natürliche Größe.

Auch die chemische Untersuchung der Fundstücke kann zu Ergebnissen führen, die tiefe Einblicke in die technische Leistung längst vergangener Geschlechter ermöglichen und die uns Ehrfurcht und Staunen vor ihrem Können aufzwingen. Moderne Untersuchungsverfahren wie Mikroanalyse, Spektralanalyse, Röntgenanalyse und die Fortschritte der Mikroskopie und Photographie ermöglichen Materialprüfungen, ohne daß eine weitgehende und nicht tragbare Beschädigung oder gar völlige Zerstörung des Stückes erforderlich wird. Damit sind auch die wertvollsten und interessantesten Stücke der Untersuchung zugänglich. Ebenso wird die Prüfung geringster Stoffmengen, wie Reste von Farbstoffen, fast völlig vergangene Einlagen und anderes mehr möglich, und damit sind wichtige Erkenntnisse zu gewinnen, die eine sachgemäße Wiederherstellung eines Stückes erst zulassen. Der Rückschluß aus dem heutigen Untersuchungsbefund auf das ehemalig Vorhandene ist oft nicht leicht und nur möglich, wenn man sich in die technisch durchführbaren Arbeitsverfahren und die zur Verfügung stehenden Mittel jener Zeit zurückversetzen kann, wozu nur der befähigt ist, der sich durch eingehende Beschäftigung mit alter Technik die nötigen theoretischen und praktischen Kenntnisse erworben hat.

Die vorliegenden Ausführungen sollen an Hand einiger, einer mehr als 20jährigen Tätigkeit entnommenen Beispiele einen Überblick über die Vielheit der auftretenden Probleme und Hinweise auf eine erfolgreiche Bearbeitung geben, aber nicht grundsätzlich neue Erkenntnisse bringen.

Aus jung steinzeitlichen Gräbern und Kulturschichten sind häufiger „inkrustierte Tonscherben" geborgen, die mit Tiefstichfurchen verziert sind, in denen Reste weißer Einlagen auftreten, wie auf den Fig. 1, 2 und 3 deutlich zu erkennen ist. Die

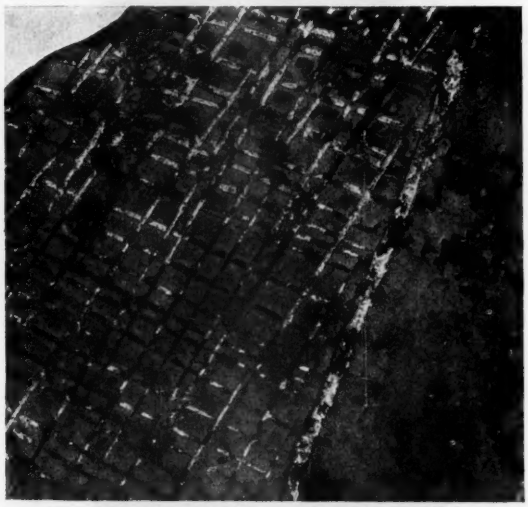


Fig. 2. Inkrustierte Scherben. Springmühle bei Göttingen. Etwa 2,4fach vergrößert.

eingelegte Masse läßt sich leicht entfernen und geht zum Teil bereits bei der ersten Säuberung der Stücke verloren.

Fig. 3. Inkrustierte Scherben, rechts unten schwarze Einlage. Sandhatten. 0,9 natürliche Größe.

Die quantitative mikrochemische Untersuchung ihrer Reste führt zu Analysenwerten, von denen einige in Tabelle 1 zusammengefaßt sind.

Sie zeigt, daß verschiedene Massen zur Anwendung kamen und daß sie heute bestehen aus Kalziumphosphat gemischt mit geringen Mengen Karbonat

(1 bis 4), aus praktisch reinem Kalziumkarbonat (5) oder weißem, ungebrannten Ton (6).

Nicht nachgewiesen wurde Gips, der sich recht gut geeignet hätte. Entweder ist seine Verwendung noch unbekannt, oder er ist fortgelöst oder in das schwerer lösliche Karbonat umgewandelt.

Neben Scherben mit weißen Einlagen kamen auch wenige mit tiefschwarzer Füllung zur Untersuchung

Fig. 4. Tasse, Original. Börger, Kr. Hümling. 0,5 natürliche Größe.

(Fig. 3). Hier war fein zerriebene Holzkohle mit geringer Beimischung an $CaCO_3$ und merklichem Stickstoffgehalt feststellbar.

Mit diesen Analysenangaben ist wenig gedient, vielmehr interessiert die Frage, was hat der alte Töpfer für seine Einlagen verwandt und wie hat er

Fig. 5. Tasse von Börger. Nachbildung.

sie in den Tiefstichen der gebrannten Gefäße dauernd befestigt. Die Grundmasse der Einlagen 1 bis 4 ist Kalziumphosphat, also gebrannter Knochen, der im Herdfeuer leicht zu erhalten ist und durch seine leuchtend weiße Farbe hervorstechen mußte. Wird

Tabelle 1.
Mikroanalysen der „Inkrustationen" jung steinzeitlicher Scherben.

	1 Gretesch Nr. 25846 %	2 Wehden Nr. 2647 %	3 Sögel Nr. 29409 %	4 Göttingen, Springmühle %	5 Lüneburg Nr. 1/658 %	6 Seeste Nr. 3297 %
Unlöslich	13,33	6,45	6,79	25,47	7,20	73,44
Fe_2O_3	0,87	0,52	3,03	0,85	0,42	0,74
Al_2O_3	3,62	4,25	6,02	6,20	0,39	7,38
CaO	44,61	46,70	40,84	35,91	49,23	1,38
P_2O_5	33,35	33,31	30,32	25,36	1,64	2,44
SO_3	0,18	0,28	0,35	0,20	0,03	0,61
CO_2	3,61	5,25	3,52	4,08	31,43	0,05
Organische Stoffe $+H_2O$	0,51	2,63	9,43	2,57	8,98	14,28

er auf einer Steinplatte mit einem zweiten Stein fein zerrieben, so erhält man nach dem Verreiben mit wenig Wasser eine leuchtend weiße Farbpaste, die leicht eingestrichen werden kann, aber leider nach dem Austrocknen wieder herausfällt. Das unterbleibt aber, wenn man ein Gemisch von weiß gebrannten Knochen und weiß gebrannten, hoch erhitzten Muschelschalen feinrieb. Die nach dem Anmachen mit Wasser jetzt erhaltenen Farbpasten erhärten nach einigen Tagen und werden hart und wasserfest wie ein Mörtel,

Fig. 6. Tasse mit Einlagen. Fundstück.

bedingt durch den Kalziumoxydgehalt der geglühten Muschelschalen.

In gleicher Weise erhält man nach dem Anmengen mit Wasser eine mörtelähnliche Masse, wenn weiß gebrannte, unvollständig kalzinierte, also nicht genügend hoch und lange erhitzte Muschelschalen verwandt werden, in denen neben Kalziumoxyd noch reichlich Karbonat vorhanden ist.

Fig. 7. Nachbildungen.

In beiden Fällen werden Einlagen erhalten, die sich mit den Analysenzahlen der Proben 1 bis 4 und 5 erklären lassen und die mit den Mitteln der Zeit möglich sind.

Der weiße Ton der Probe 6 kann mit Wasser gemischt eingetragen sein und wird dann nur ein geringes Haftvermögen aufweisen, er kann aber auch mit einem Leim befestigt sein, worauf sein geringer Kalkgehalt hinweisen könnte.

Die mit Holzkohlenpulver erzeugten Füllungen müssen mit einem Klebstoff hergestellt sein. Einen Hinweis ergibt auch hier die Analyse der Masse. Der geringe Kalkgehalt und der sichere Nachweis geringer Stickstoffmengen, der sich nur im Füllmaterial der Vertiefung aber nicht in der Masse der Scherben führen ließ, weisen auch auf die Möglichkeit der Verwendung von Kaseinkalkleim hin, der in der Technik des Mittelalters als wasserfester Klebstoff von Bedeutung war und heute noch als Bindemittel in der Malerei dient. Die nötigen Rohstoffe

standen zur Verfügung, gebrannter Kalk aus Muscheln, Quark aus der Milch der bereits als Haustier gehaltenen Kuh. Wird Quark mit Ätzkalk verrieben, so entsteht eine dünnflüssige stark klebende Masse, die als Bindemittel für Farbstoffe, wie Knochenasche, Ton, Kohle und andere brauchbar ist und leidlich wasserfeste Farben liefert.

Demnach sind mit den Mitteln der Zeit mehrere Möglichkeiten zur Herstellung farbiger Einlagen in gebrannten Gefäßen möglich; mörtelähnliche Massen, die durch Übergang von CaO in $CaCO_3$ sich verfestigen und mit Leim gemischte Farbpasten. Beide können angewandt sein. Sie wurden in die Vertiefung der gebrannten Gefäße eingestrichen, ein Überschuß und etwaige Flecken wurden mit feuchtem Moos abgewischt, und die Einlage erhärten lassen.

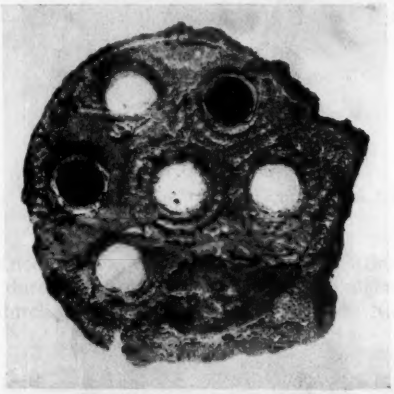


Fig. 8. Fibel. Fundstück. Vorderseite. Holle, Kr. Marienburg.

Die Fig. 5 und 7 zeigen nach beiden Vorschriften hergestellte Rekonstruktionen, die die ursprüngliche Schönheit der Gefäße erst richtig erkennen lassen im Vergleich zu dem heutigen Aussehen der Originalfundstücke Fig. 4 und 6.

Ein schönes Beispiel, wo die sachgemäße Nachbildung allein auf Grund der chemischen Untersuchung geringster Reste möglich wurde, bietet eine Scheibenfibel, die dem 6. bis 8. Jh. v. Chr. angehört und aus einem Skelettgräberfeld bei Holle, Kr. Marienburg, geborgen wurde. Das Fundstück selbst ist, wie Fig. 8 zeigt, stark zerstört und läßt die ursprüngliche Schönheit nur ahnen. Man erkennt eine grüne, runde Patinascheibe von 49,5 mm Durchmesser, in die sieben runde „Schmucksteine" in erhöhter Fassung gesetzt sind. Jeder Stein ist von einem hochgetriebenen, einfachen Perlkranz umsäumt, der beim Mittelstück doppelt ist und auch den äußeren Rand der Platte umgibt. Die blaugrüne Schmuckplatte liegt auf einer braunroten Masse, auf deren Rückseite deutlich Gewebereste und zwei stabförmige Perlen von sechseckigem Querschnitt und eine Doppelperle hervortreten (Fig. 9).

Die mikrochemische Untersuchung zeigt, daß die grüne Patinaplatte heute enthält: 14,1 % Sand, 44,1 % CuO, 0,6 % PbO, 0,5 % SnO_2, 6,4 % Fe_2O_3, 3,3 % Al_2O_3, 4,6 % CaO und 26,4 % $CO_2 + H_2O$. Sand, Al_2O_3 und CaO mit etwas Fe_2O_3 entstammen den in der Patina verkitteten Resten eines ton- und kalkhaltigen Bodens, in dem das Schmuckstück eingebettet lag.

Demnach bestand die Platte aus einem getriebenen Kupferblech und nicht aus Bronze, da der Zinngehalt der Patina zu gering ist. Der erhebliche Eisengehalt entstammt der Rückseite der Fibel, deren Analyse ergibt: Sand 1,7 %, CuO 14,8 %, Fe_2O_3 64,1 %, Al_2O_3 0,2 %, P_2O_5 0,6 %, MnO_2 0,2 % und Spuren CaO, SnO_2 und PbO. Es handelt sich demnach um das Oxydationsprodukt einer Eisenplatte, in das Kupferoxyd von der Patina eingedrungen ist.

Die braune Masse mit Gewebestruktur besteht im wesentlichen aus Fe_2O_3 71,9 % und Wasser 21,2 %, sie enthält etwa 4 % Bodenreste, 1,5 % P_2O_5 rund 1 % CuO und Spuren an PbO. Letzteres stammt aus den oberflächlich zersetzten stark bleihaltigen Perlen.

Jeder der „Steine" ist in seiner Fassung unterlegt mit einer weißen Masse, die heute besteht aus: Unlöslicher Rückstand 13,7 %, CuO 2,9 %, PbO 1,3 %, Fe_2O_3 9,3 %, Al_2O_3 6,9 %, CaO 28,5 %, MgO 0,5 %, SO_3 1,2 % und $CO_2 + H_2O$ 34,4 %

Fig. 9. Fibel von Holle. Rückseite mit Geweberesten und 3 Perlen.

Der Löserückstand führt 74,4 % SiO_2, 22 % Al_2O_3 und 0,8 % TiO_2. Es ist also im wesentlichen ein Gemisch von Ton und Kalziumkarbonat mit Beimischung von CuO, PbO und Fe_2O_3, die bei der Zersetzung der Metalle eingedrungen sind.

Die weißen Schmucksteine sind, wie das mikroskopische Bild des Querschliffes zeigt, lamellar aufgebaut. Chemisch bestehen sie aus fast reinem $CaCO_3$

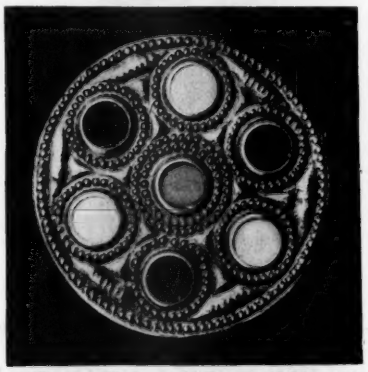


Fig. 10. Fibel von Holle. Nachbildung.

mit Spuren CuO und Fe_2O_3. Die Röntgenaufnahme zeigt das DEBEYE-SCHERRER-Diagramm des Aragonits, das auch Muschelschalen und Perlmutter ergeben.

Die roten Schmucksteine sind Glasplättchen von 0,7 bis 0,75 mm Stärke, die durch Abschleifen und „Abkröseln" rund geformt sind. Nach der spektralanalytischen Untersuchung einiger abgesplitterter Stückchen liegt ein Natronkalkglas vor mit Beimengungen von Fe, Al, Mg, K, Pb, Sn, Sb und Ti, das durch Cu rot gefärbt ist.

Damit sind alle Unterlagen für die materialgerechte Rekonstruktion des Schmuckstückes gegeben.

In einer mit erhabenen, von der Rückseite hochgetriebenen Perlkränzen verzierten dünnen Kupferplatte sind drei rote Glasplättchen und Perlmutterscheiben eingesetzt. Über den Schmuckstein im

Mittelfelde sind keine Angaben möglich, da er verloren ist. Wahrscheinlich handelt es sich aber ebenfalls um ein farbiges Glasplättchen, vielleicht ein leicht zersetzliches Bleiglas, wie aus dem ungewöhnlich hohen Bleigehalt der weißen Unterlage an dieser Stelle zu vermuten ist.

Als Bodenplatte diente eine dünne Eisenscheibe, die auch eine flache Öse trug, an der eine auf eine Schnur gezogene Glasperlenkette befestigt war. Wie

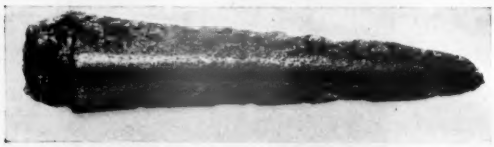


Fig. 11. Dolch mit Griffresten.

das Schmuckstück einmal aussah, zeigt die Fig. 10 recht gut, wenn ihr auch der Reiz der Farbe fehlt.

Das auf der Rückseite des Originales erkennbare Gewebe enthält keinerlei Gewebefaser mehr. Es ist eine Pseudomorphose von Eisenoxyd nach Gewebe. Eisensalze drangen in die Fasern, wurden als Oxydhydrat abgeschieden und erhielten die Form der einzelnen Fäden, die später restlos zerstört wurden.

Auf frisch geborgenen Dolch- und Schwertklingen der Bronzezeit sind die Grenzen der heute völlig

Fig. 12. Griffreste auf Dolch. Anerlingen. 1,6fach vergrößert.

vergangenen Griffe durch stärkere, oft faserige Patinaauflagen kenntlich (Fig. 11—13), die leicht abhebbar sind und meistens verlorengehen. Diese Patinareste können uns zuverlässige Auskunft über die Art des verschwundenen Griffmaterials geben.

Für Griffe von Waffen werden außer Metall verwandt Horn, Holz, Knochen, Hirschhorn oder Elfenbein. Die letzten drei sind Phosphate und bei ihrer Verwitterung wird Phosphorsäure als schwerlösliches Kupferphosphat in der Patina hinterbleiben. Ein hoher Phosphatgehalt der Patina am Griffteil der Waffe muß daher zwangsläufig auf einen phosphatreichen Griff, also einen Griff aus Knochen, Hirschhorn bzw. Elfenbein hinweisen; während die geringen Phosphatgehalte von Holz, oder Horn sich nicht ausprägen werden. Eine gewisse Unsicherheit bedingt natürlich der Phosphatgehalt der Knochen der Bestatteten, die gleichfalls der Verwitterung anheimfallen und vielfach ebenfalls völlig verschwunden

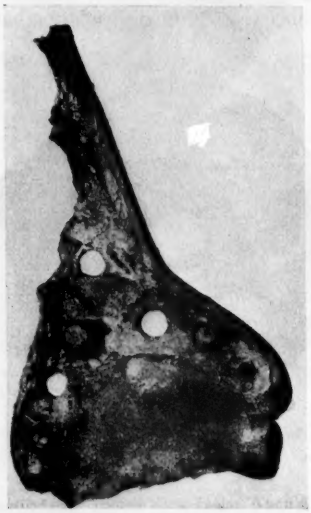


Fig. 13. Griffzunge eines Schwertes, mit Resten der Griffschalen. Loxstedt 0,7:1.

sind. Die löslich gewordene Phosphorsäure kann gleichfalls in der Patina einer benachbarten Bronze zur Ausscheidung kommen, aber wohl kaum auf einer eng begrenzten Stelle in hoher Konzentration, sondern ausgebreitet in geringem Gehalt. Zeigt die Untersuchung der Patina des Griffteiles und die der Patina der Klinge bzw. anderer Bronzen, z. B. von Speerspitzen einen wesentlichen Unterschied, so ist der Schluß auf das Vorhandensein eines phosphatreichen Griffes berechtigt. Das Ergebnis der Untersuchung einer Anzahl von Proben zeigt die Tabelle 2, in der nebeneinandergestellt sind die für den Griff und Klingenteil gefundenen Zahlen. Aus diesen Zahlen

Tabelle 2. *Phosphatgehalte der Patina auf Dolchen und Schwertern.*

	1 Dolch		2 Dolch		3 Messer		4 Schwert		5 Dolch		6 Schwert	
	Griff	Klinge	Griff	Klinge	Griff	Klinge	Griff	Klinge	Griff	Klinge	Griff	Klinge
CuO	35,67	40,20	43,05	69,92	41,01	45,67	55,68	69,26	31,67	35,04	57,65	53,43
SnO_2 [1]	16,68	17,85	1,46	6,05	25,94	26,17	1,27	4,30	5,34	3,63	1,65	3,27
Fe_2O_3, Al_2O_3	4,25	5,93	1,85	0,87	1,70	1,46	0,30	0,10	7,72	4,75	1,24	2,28
CaO	0,91	—	2,57	1,22	1,73	0,08	3,57	0,13	4,58	5,97	1,60	1,05
P_2O_5	9,24	1,27	15,68	6,06	14,92	4,20	11,40	1,77	22,45	25,85	0,45	0,51
SO_3	—	—	—	—	0,28	0,29	—	—	—	—	—	—
Cl	—	—	—	—	1,00	1,31	—	—	—	—	—	—
Glühverlust [2]	34,63	34,75	34,81	19,91	12,48	7,52	27,80	24,40	27,63	24,07	37,63	39,50

[1]) Hierin ist Sb_2O_3 und As_2O_3 eingeschlossen, die nicht besonders abgetrennt sind.
[2]) Glühverlust besteht im wesentlichen aus CO_2 und H_2O, eingeschlossen ist der öfter vorhandene Gehalt an Lack und Wachs, die zur Konservierung aufgetragen waren.

ergibt sich, daß bei den Proben 1 bis 4 auf Grund des großen Unterschiedes im Phosphorgehalt der Patina von Griff und Klinge und des Kalkgehaltes mit Sicherheit auf ein Griffmaterial aus Hirschhorn, Knochen bzw. Elfenbein zu schließen ist. Bei Probe 6 ist sicher ein phosphatfreies Material zur Verwendung gelangt, vielleicht Holz. Bei Probe 5 ist eine Entscheidung unmöglich, da die Patina von Griff- und Klingenteil den gleichen hohen Phosphatgehalt führt und gleichzeitig viel CaO aufweist. Eine Erklärung für diesen Sonderfall ist sofort gegeben, wenn wir bei dieser verhältnismäßig kleinen Waffe eine Scheide

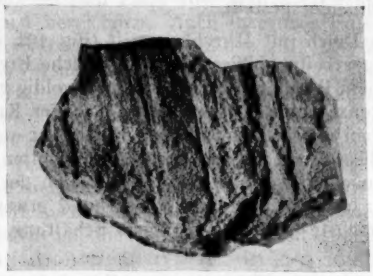


Fig. 14. Abdruck der Unterseite einer Griffschale aus Hirschhorn in der Patina.

aus Knochen annehmen, die sich in der Patina ebenfalls durch hohen Phosphatgehalt ausprägen muß. Der durch die chemische Analyse geführte Nachweis

Fig. 15. Schwertgriff, Fundstück, Metallgriff mit Einlagen. Westerwanna, Kr. Hadeln.

Fig. 16. Schwert von Westerwanna. Nachbildung.

von Hirschhornschalen als Griffmaterial ließ sich auch durch mikroskopische Beobachtung der Oberseite der Patinaauflagen bestätigen. Sie zeigen gelegentlich Abdrücke der Spongiosa einer Geweihstange wie aus Fig. 14 hervorgeht.

Durch Röntgenanalyse läßt sich zeigen, daß die Phosphorsäure als Hydroxylcupriphosphat $Cu_3(PO_4)_2$ $Cu(OH)_2$, als kristallisierter Libethinit zur Abscheidung gekommen ist.

Daß die aus den Knochen der Leiche lösliche Phosphorsäure niemals zu hohem Phosphorgehalt in der Patina geführt hat, zeigen die Zahlenwerte der Tabelle 3, in der die bei der Untersuchung der Patina von Lanzen und Beilen gefundenen Werte aufgeführt sind.

Fig. 17. Schwertgriff mit Einlagen von Knochenstreifen. Fundstück.

Der Phosphatgehalt bleibt in allen Fällen merklich unter 1% und ist meist recht gering. In einem Ausnahmefalle war der P_2O_5-Gehalt auf der einen Seite der Speerspitze auf 2,50% gestiegen, während er auf der Gegenseite nur 0,37% betrug, und zwar zeigte die einem Knochen zugewandte Seite den hohen Gehalt. Ähnliche Ergebnisse zeigt die Untersuchung von Reifen und Spangen aus Skelettgräbern, die den Arm der Toten umschlossen. Die

Fig. 18. Materialgerechte Nachbildung.

Tabelle 3. *Patina von Beilen und Speerspitzen.*

	Speerspitzen			Beile[1])	
	1	2	3	1	2
CuO	67,85	89,23	73,07	41,26	59,94
SnO_2[2])	0,65	0,95	0,78	21,55	5,12
Fe_2O_3 Al_2O_3	0,29	0,96	0,78	13,43	1,35
CaO	—	0,01	—	1,77	0,75
P_2O_5	0,01	0,63	0,24	0,76	0,15
Glühverlust	29,13	7,20	27,08	20,18	30,20

[1]) Die untersuchte Patina entstammt der Stelle, wo die Waffe geschäftet war.
[2]) Einschließlich As_2O_5 und Sb_2O_3.

Fig. 19. Bronzedolch mit Hirschhorngriff. Nachbildung.

Patina des oberhalb der Armknochen liegenden Teiles zeigt Phosphatgehalte von 0,3 bis 1%, während der unterhalb liegende Teil die Phosphorsäure des verwitternden Knochens aufnimmt und speichert, so daß hier Gehalte bis zu 25% festgestellt werden konnten.

Auch Waffen mit verzierten Metallgriffen waren in der Bronzezeit im Gebrauch. Sie zeigen Einschnitte und Vertiefungen, die für die Aufnahme von Einlagen vorgesehen waren, die heute vergangen sind. Untersucht man an solchen Stoffen die Patina, besonders die, die noch in den Vertiefungen liegt, so zeichnet sie sich durch hohen Phosphat- und Kalkgehalt aus, während auf der Klinge oder unterhalb des Griffes nur geringe Mengen nachweisbar sind. Beispielsweise ergaben sich in der Patina einer solchen Fassung 7,35% P_2O_5 und 4,70% CaO, während die Patina der Klinge des gleichen Stückes dicht unter dem Griff nur 1,93% P_2O_5 und 0,13% CaO aufwies. Hiermit ist wiederum eine kalziumphosphatreiche Einlage, also Knochen, Elfenbein oder Hirschhorn erwiesen.

Wie sich das Aussehen eines auf uns gekommenen, mehr oder weniger stark patinierten und angefressenen Fundstücks geändert hat, zeigt erst der Vergleich zur materialgerechten Rekonstruktion. Erst diese ermöglicht eine wirkliche Vorstellung von der Schönheit der Waffe und der Kunstfertigkeit des Verfertigers. Lichtbilder zweier Fundstücke im heutigen Aussehen und die ihrer Nachbildungen sind in den Fig. 15—18 nebeneinander gestellt.

Ein Dolch mit Hirschhorngriff (Fig. 19), in alter Weise gearbeitet, bildet eine anschauliche Ergänzung der beiden Prachtstücke, die mit ihrer goldig glänzenden Bronze und dem schneeigen Weiß der Knochenstückchen in Wirklichkeit noch viel besser aussehen, als es die schwarz weißen Lichtbilder vermuten lassen. Der rauhe Griff des Dolches ruht fest in der Hand, wie der praktische Versuch zeigt, und erweist sich als einfachste und zweckmäßigste Schäftung.

(Fortsetzung folgt.)

Technische Hochschule, Hannover.

Eingegangen am 20. Oktober 1949.

Zeit und Raum im Leben der Sammelbiene.

Von RUTH BEUTLER.

Wenn die Arbeitsbiene am Ende ihres Lebens auf Tracht fliegt, beginnt sie einen Lebensabschnitt intensivster körperlicher Arbeit. Sie trägt nicht nur ihr Körpergewicht von 70 mg frei durch die Luft, sondern auch noch eine Ladung, die ihrem Körpergewicht gleichkommen kann. Sie legt zur Gewinnung der Tracht kilometerweite Wege zurück und ermüdet auch bei stundenlanger Tätigkeit nie. Ihr Körper scheint also in besonderer Weise für die Arbeit konstruiert zu sein.

Ich konnte in früheren Versuchen nachweisen, daß die Biene die Energie auf Kosten von Zucker gewinnt [2]. Sie speichert ihn im Honigmagen; von dort tritt er durch den Ventiltrichter in den Mitteldarm über und ist im Blut in hohem Prozentsatz vorhanden. Versiegt der Zuckervorrat im Honigmagen und Darm, so sinkt der Blutzuckerspiegel und die Flugfähigkeit erlischt. Die Frage, wie die Biene ihren Zuckerhaushalt reguliert, begegnet deshalb besonderem Interesse, weil sie nur wenig gespeicherte Nährstoffe, wie Glykogen und Fett, im Körper enthält; die Mitnahme einer stark gefüllten Honigblase auf Tracht muß aber ihre Sammelleistung beschränken.

Wie weit fliegt nun die Biene, wieviel Zucker nimmt sie mit, wenn sie ein entferntes Ziel erreichen will? Wie wirkt sich ein Flug nach weit entfernter Trachtquelle auf ihre Leistung aus? Die Angaben über die Flugweite der Bienen schwanken sehr. Im ganzen gelten 3 bis 5 km als maximale Leistung. Ich habe zahlreiche Versuche durchgeführt; die Bienen wurden an einen Futterplatz gewöhnt, dieser wurde allmählich immer mehr vom Stock entfernt, und die Bienen wurden auf diese Weise in immer größere Entfernung vom Stock gelockt. Es zeigte sich, daß mit dieser Methode, auch wenn hochkonzentriertes — zweimolares, das ist fast 70%iges Zuckerwasser — reichlich geboten wurde, die Bienen maximal 3 km weit flogen, in den meisten Fällen viel weniger weit (1 bis 2 km). Man könnte denken, daß die Verhältnisse des Versuches ungünstig waren, aber, wird die Biene in der Natur je eine so günstige Trachtquelle finden, an der stundenlang hochkonzentriertes Zuckerwasser in so reichlicher Menge fließt? Zudem waren es nur ganz wenige Bienen, die so weite Strecken überhaupt zurücklegten, die Mehrzahl lehnte den Weitflug ab. Außerdem aber schränkt die Zeit, die ein Sammelflug in große Entfernung (etwa 3 km) erfordert, die Sammelleistung schon derartig ein, daß es logisch erscheint, daß Flüge über sehr weite Strecken nur im Notfall unternommen werden.

ECKERT [1] hat in Amerika Flüge gezeichneter Bienen über 14 km festgestellt, allerdings nur dann, wenn der Stock durch einen trachtlosen Wüstengürtel von der Trachtquelle getrennt war. Daß die Bienen so weit fliegen können, erscheint durchaus möglich; denn wie ich früher zeigen konnte [2], fliegt eine Biene mit gefüllter Honigblase stundenlang ohne Ermüdung. Um 14 km zu überfliegen, braucht sie aber nur etwas mehr als $^1/_2$ Std, da sie im Mittel etwa 20 km/Std nach meinen Versuchen zurücklegt. Für diesen Zeitraum kann sie den Betriebsstoff leicht in ihrer Honigblase mitnehmen.

Für meine Bienen, die in Gebieten mit natürlicher Tracht flogen, waren so große Anstrengungen nicht nötig. Aber 2 bis 3 km haben sie häufiger zurückgelegt, haben am Futtertisch ihre Honigblase gefüllt

und sind zum Stock zurückgekehrt. Betrachtet man einen typischen Versuch dieser Art, bei dem nur Bienen registriert sind, die sowohl am Futterplatz als auch im Stock festgestellt wurden, so kann man sehen, daß in der Nähe des Stockes die Bienen ganz regelmäßig kommen, daß viele Bienen und viele Neulinge erscheinen. Entfernt sich die Trachtquelle über eine gewisse Entfernung vom Stock, so bleibt eine Anzahl Bienen, die erst sehr eifrig kamen, schon zurück; je weiter man sich entfernt, um so weniger Bienen kommen, und um so weniger Neulinge treffen ein. Nur einzelne Bienen halten vom ersten Tag fast oder ganz bis zum Ende aus. Man könnte diese als Leitbienen bezeichnen. Auch in großer Entfernung vom Stock treten noch Neulinge auf; bei dem erwähnten Versuch, der bis zu 1850 m führte, noch zwei bei 1500 m. Aber auch diese bleiben nach kurzer Zeit wieder weg, wenn die Entfernung der Futterquelle vom Stock zu groß wird. Man kann nun daran denken, daß die Bienen ausbleiben, weil sie zu alt geworden sind und sterben, ehe der weite Platz erreicht wird. Das trifft auch sicher für einen hohen Prozentsatz von Bienen zu, die tagelang von früh bis spät geflogen sind. ARMBRUSTER vertritt den Standpunkt, daß eine Sammelbiene nur 35 Flüge unternimmt, ehe sie stirbt; allerdings wird diese Aussage durch meine Versuche nur im Mittel bestätigt. Nimmt man aber nicht an, daß die Neulinge, die in großer Entfernung vom Stock zum erstenmal eintreffen, schon alte Bienen sind, die nur noch wenige Flüge durchführen können, dann müßte man erwarten, daß diese Bienen, die bei 1500 m zum erstenmal eintreffen, ihrerseits nun tagelang zur Futterquelle fliegen müßten, wenn es nicht doch eben die weite Flugstrecke wäre, die auch ihre Tätigkeit hemmt.

Ich habe verschiedene Faktoren geprüft, die von Einfluß auf die Flugleistung der Bienen sein könnten. Die Stärke des Volkes hat keinen Einfluß, ein schwaches Beobachtungsvolk fliegt ebenso weit wie ein starkes Normalvolk. Auch die Konzentration und die Menge des zur Verfügung stehenden Futters hatten keinen Einfluß. Ein Versuch, der mit $^1/_2$molarem, also etwa 17%igem Zuckerwasser und spärlicher Fütterung durchgeführt wurde, brachte die Bienen auf ebenso große Entfernung wie ein solcher, der mit 2molarem, also etwa 70%igem Zuckerwasser und reichlicher Fütterung durchgeführt wurde. Aber es beteiligten sich sehr viel weniger Bienen an einem solchen Weitflug nach spärlicher und minderwertiger Tracht, wie es nach v. FRISCHs [3] Versuchen zu erwarten war. Das ist für das Bienenvolk wohl sinnvoll; denn lohnt schon der Weitflug nach dem konzentrierten Wasser kaum, so ist er zum Einholen der geringen spärlichen Tracht, etwa einer nur schwach honigenden Pflanze, ganz unwirtschaftlich. Auch von der Pflanze her gesehen, führen sehr seltene Anflüge nur zu wenigen Befruchtungen, deshalb ist hoher Zuckergehalt und reichliche Nektarproduktion für die Pflanze in diesem Fall, also bei großer Entfernung des Bienenstandes von den Blütenpflanzen doppelt wichtig.

Nimmt man an, daß unter natürlichen Trachtverhältnissen die Bienen 3 km weit fliegen können; was folgt daraus für die Sammelleistung der Bienen, die aus so großer Ferne ihre Ladung holen? Ich habe registriert, wieviel Zeit eine Biene braucht, um eine Ladung vom nahen und vom ferngelegenen Platz heimzubringen. Es hat sich gezeigt, daß die Leistung durch die Dauer des Sammelfluges in weite Entfernungen sehr stark beschränkt wird. Eine Biene, die ihre Honigblase in 1 bis 2 m Entfernung vom Stock füllen kann, ist im Mittel in 3,5 min wieder da. Dagegen erscheint sie in 2 bis 3 km Entfernung erst in etwa 20 min wieder, das besagt, daß sie im ersten Fall 20mal, im letzteren aber nur 3mal in der Stunde eine Ladung heimbringen kann. Für die 14 km in ECKERTs Versuch würde dann nicht einmal mehr ein Flug je Stunde möglich sein. Das bedeutet aber für ein Bienenvolk sehr viel. Denn rechnet man, daß bei einer Ladung 60 mg 2molares Zuckerwasser transportiert werden, so kann im ersten Fall eine Biene, wenn sie 20mal je Stunde hin- und herfliegt, in dieser Zeit 1,2 g, 10000 Bienen 12 kg in der Stunde wegschleppen. Dagegen können die Bienen eines Volkes, das infolge kilometerweiter Entfernung vom Trachtort nur 3mal in der Stunde erscheinen kann, nur etwa den sechsten Teil, also 2 kg in der Stunde heimbringen. Doch liegen in der Natur die Verhältnisse insofern noch viel ungünstiger, als die Trachtquellen dort nicht dauernd fließen, und das nahewohnende Volk die 12 kg, die vielleicht abgesondert werden, in 1 Std heimgebracht hat, während das fernwohnende Volk in dieser Zeit 1 bis 2 kg heimbringt und dann nichts mehr vorfindet, des größten Teiles der Tracht also verlustig geht.

Somit übt die Länge des Trachtweges einen unmittelbaren und recht erheblichen Einfluß auf die Sammelleistung eines Bienenvolkes aus. Da aber das Sammelgut die Grundlage für die Vermehrung des Volkes und besonders für seine Überwinterung darstellt, beschränkt die große Entfernung der Tracht die Ausbreitung eines Volkes. Ja ein Volk kann während des Winters aussterben, wenn es während des Sommers nicht genug Nahrung in der Nähe seines Nestes findet. Damit regelt sich aber wohl automatisch die Bevölkerungsdichte in einem Lebensraum. Denn die Völker drängen sich, wenn zu viele Völker an einer Stelle angesiedelt sind, selbst zum Sammeln an die Peripherie ihres Wohnraumes und mindern damit ihre Sammelleistung, damit ihre Vermehrungsrate und die Sicherheit ihrer Überwinterung. Daraus folgt, daß schon eine sehr geringe Überlegenheit in der Fluggeschwindigkeit, im Sammeleifer, natürlich auch im Spürsinn eines Bienenvolkes zum Überleben oder zum Aussterben eines Volkes führen kann. Dies alles gilt für die natürlichen Verhältnisse, unter denen unsere Bienen früher lebten. Wir greifen mit der Winterfütterung in diese Verhältnisse stark ein.

Außer durch den erhöhten Zeitbedarf bei den Flügen nach einer weit entfernten Trachtquelle könnte eine Minderung des Ertrages auch durch den größeren Verbrauch an Zucker infolge der gesteigerten Flugleistung zustande kommen. Man könnte sogar nach dem vorher Gesagten vermuten, daß dieser Faktor stark ins Gewicht fiele. Denn ob die Biene 20mal 2 m, das sind 40 m, oder 3mal 4 km, das sind 12 km, in der Stunde fliegt, bedingt doch einen erheblichen Unterschied. Es scheint aber, daß die Biene so gut gebaut ist, daß sie mit einem sehr geringen Kalorienverbrauch auskommt.

Ich hatte früher bestimmt, daß eine Biene in $^1/_4$ Flugstunde etwa 2,6 mg Zucker verbraucht. Das

wäre für 1 Std Flugzeit etwa 10 mg. Da aber die Biene von den 20 min, die sie für einen Sammelflug über 2 bis 3 km braucht, 2 bis 5 min im Stock und 2 min am Futterplatz verbringt, so fliegt sie tatsächlich nur 15 min und legt für Hin- und Rückflug damit 4 km zurück. Das würde je Stunde nur 7,5 mg Zucker erfordern. Wenn sie also in 3 Sammelflügen 180 mg 70%iges Zuckerwasser heimträgt, sind das 126 mg Zucker; demgegenüber verbraucht sie, wenn der unter Versuchsbedingungen ermittelte Zuckerverbrauch auch für die Trachtbiene gilt, nur 7,5 mg. Aber wenn sie in 1 bis 2 m Entfernung sammelt, ist die Flugzeit fast 0 und der Zuckerverbrauch kaum meßbar. Jedenfalls spielt der größere Zuckerverbrauch zur Energiegewinnung anscheinend keine Rolle gegenüber der großen Menge von 1 g Zucker je Stunde, die der Biene verloren geht, weil sie so selten zum Futterplatz kommen kann.

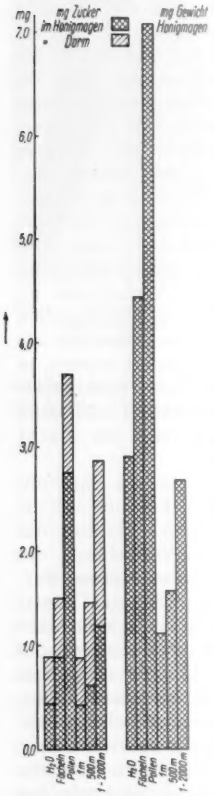


Fig. 1. Graphische Darstellung des mittleren Zuckergehaltes und des mittleren Gewichtes von Honigblasen. Die Honigblasen wurden Bienen entnommen, die ausflogen zum Wassersammeln, die vor dem Stock fächelten, die ausflogen zum Pollensammeln und zum Nektarsammeln in 1 m, 500 m und 1 bis 2000 m Entfernung vom Stock.

Trotzdem muß die Biene genug Zucker mitnehmen, der die nötige Muskelleistung für den Flug garantiert. Hier zeigen die Bienen eine neue höchst wunderbare Fähigkeit; je weiter sie fliegen, um so mehr Zucker nehmen sie im Honigmagen und Darm mit.

Das ergibt sich mit großer Gleichmäßigkeit für drei verschiedene Versuchsjahre. Die Unterschiede, sowohl im Gewicht der Honigblasen wie auch im Zuckergehalt der Honigblasen und des Mitteldarms sind zwar gering aber konstant und in allen Fällen zu 99,7% gesichert. Außer der absoluten Zuckermenge nimmt auch die Konzentration der Zuckerlösung mit steigender Entfernung zu, doch sind diese Unterschiede nicht in gleichem Umfange gesichert.

Technisch verfuhr ich so, daß für diese Versuche 2 Bienenscharen des gleichen Volkes an demselben Tag und während der gleichen Stunden am nahen und am fernen Platz gefüttert wurden. Die anfliegenden Bienen, individuell bekannt, wurden bei dem ersten Anflug des Versuchstages mit einem deutlich kenntlichen Abdominalfleck gekennzeichnet. Dann wurde notiert wie oft sie zur Futterstelle kamen. Nachdem die Bienen etwa 1 Std am Futterplatz gesammelt hatten, wurden sie am Stock, beim Verlassen des Flugloches weggefangen und sofort getötet. Der Honigmagen wurde herauspräpariert, gewogen und sofort auf den Zuckergehalt analysiert. Ich verwandte die Methode von DISCHE und POPPER [4]. Das Gewebe des Honigmagens sowie etwa vorhandene Pollenkörner wurden durch Filtration entfernt. 1948 habe ich die Methode insofern verbessert, als ich die Bienen sofort im Abfangglas mit wenigen Tropfen Chloräthyl vereist habe. Das hatte den Vorteil, daß die Biene sofort bewegungslos wurde, daß außerdem während des Aufpräparierens kein Inhalt aus dem Honigmagen in den Mitteldarm übertrat. Bei nicht vereisten Bienen arbeitet während des Aufpräparierens der Ventiltrichter weiter. Dadurch gehen, besonders bei den Honigmägen, die Zucker enthalten, Mengen für die Bestimmung verloren. Das Resultat der Analysen ist in Fig. 1 dargestellt.

Außer Zuckerwassersammlerinnen habe ich auf diese Weise auch Pollensammlerinnen geprüft. Da die Bienen schwer daran zu gewöhnen sind, am Futterplatz während einer Wanderung zu höseln, habe ich Bienen, die mit Pollenhöschen in den Beobachtungsstock zurückkehrten, im Stock gezeichnet, dann beim Abflug am Flugloch weggefangen, und wie die Zuckerwasserbienen analysiert. Die Reste des an den Tibien haftenden Blütenstaubes wurden zu einer Pollenanalyse nach ZANDER [5] verwandt, um festzustellen, ob die Bienen an einer Pflanze mit reiner Pollentracht oder an einer solchen mit Pollen und Nektartracht sammelten. Da man seit langem weiß, daß die Pollensammlerin im Honigmagen Honig mitnimmt, um den Pollen beim Höseln anzufeuchten, fand ich erwartungsgemäß, daß diese Bienen relativ viel Zucker und Wasser im Honigmagen enthalten. Allerdings war unbekannt, in welcher Entfernung vom Stock diese Bienen sammelten. Eine Beziehung zu der Blütenart, an der gesammelt wird, ließ sich nicht feststellen. Die Bienen nahmen sowohl zum Wegerich, der keinen Nektar bietet, als auch zur Linde, die reichlich Nektar absondert, viel Zucker mit.

Sehr gering ist der Zuckergehalt in der Honigblase der Wasserträgerinnen. Sie sammeln freilich stets in möglichster Nähe des Stockes, in meinem Fall etwa 20 m vom Bienenstand entfernt an einer künstlichen Tränke.

Eine große Muskelleistung, die der des Fluges vielleicht gleichkommt, müssen diejenigen Bienen vollbringen, die vor dem Flugloch durch starkes Schwingen der Flügel den Stock ventilieren. Der Honigmagen dieser Bienen enthält relativ viel Zucker. Da wir Bienen wegfingen, die schon länger oder kürzer ventiliert hatten, schwankte der Zuckergehalt der Honigblasen in hohem Maße. Besonders wichtig scheint mir, daß die Zuckerkonzentration im Magen dieser Bienen verhältnismäßig gering ist. Es ist somit wahrscheinlich, daß diese Bienen nicht nur einen Luftstrom erzeugen, der Wärme und Feuchtigkeit aus dem Stockinneren nach außen führt, sondern daß diese Bienen aktiv an der Verdunstung von Wasser mitwirken, indem sie das Wasser resorbieren, und durch das Tracheensystem nach außen führen.

Ob die Bienen, die auf Tracht fliegen, oder die andere Energie fordernde Tätigkeiten ausüben, von ihren Stockgenossinnen auch noch darüber orientiert werden, wieviel Zucker sie mitnehmen müssen, um ein fernes Ziel zu erreichen, ob also neben der Mitteilung über Richtung und Entfernung (v. FRISCH [6]) auch ein Anstoß zu einer quantitativen Zuckeraufnahme gegeben wird, wissen wir noch nicht. Jedenfalls

ist erwiesen, daß die Sammelbiene aktiv ihren Zuckergehalt entsprechend einer Leistung, die ihr erst bevorsteht, reguliert.

Literatur.

[1] ECKERT, J.: J. agricult. Res. **47**, No 5 (1933). — [2] BEUTLER, R.: Z. vergl. Physiol. **24**, 71 (1936). — [3] FRISCH, K. v.: Zool. Jb. **40**, 1 (1923). — [4] DISCHE, Z., u. H. POPPER: Biochem. Z. **175**, 371 (1926). — [5] ZANDER, E.: Beiträge zur Herkunftsbestimmung von Honig, Bd. 1—3. Leipzig 1935, 1937, 1941. [6] FRISCH, K. v.: Naturwiss. **35**, 12, 38 (1948).

Zoologisches Institut München.

Eingegangen am 11. August 1949.

Berichte.

Über die Elektrizitätsleitung in Halbleitern.

Von F. STÖCKMANN, Göttingen.

(Fortsetzung und Schluß.)

2. *Die Sperrschicht zwischen Halbleitern und Metallen.*

In der Einleitung wurde bereits darauf hingewiesen, daß ein Kontakt zwischen einem Halbleiter und einem Metall sich grundsätzlich von dem zwischen 2 Metallen unterscheidet. In Trockengleichrichtern, in Photoelementen, wie sie z. B. in Belichtungsmessern gebraucht werden, und in jüngster Zeit auch in den Halbleiterverstärkern spielen die Eigenschaften solcher Kontakte eine entscheidende Rolle. Daher bestand von seiten der Technik ein erhebliches Interesse an der Untersuchung dieser *Sperrschicht*-Effekte, und die meisten Arbeiten zu diesen Fragen entstanden in enger Zusammenarbeit mit Industrielaboratorien. Die Grundlagen der heute allgemein als richtig anerkannten Raumladungstheorie der Sperrschicht stammen von W. SCHOTTKY [22], der in den Jahren 1939 bis 1942 durch eine Reihe theoretischer Arbeiten sowie durch mehrere von ihm angeregte experimentelle Untersuchungen einen entscheidenden Beitrag zur Aufklärung der Sperrschichterscheinungen geleistet hat.

Im Innern eines Halbleiters herrscht eine bestimmte Konzentration freier Elektronen, die durch das thermische Dissoziationsgleichgewicht der Störstellen bestimmt wird. Dieses Gleichgewicht wird an der Oberfläche des Halbleiters gestört, wenn er in Kontakt mit einem Metall gebracht wird. Denn über einem Metall stellt sich in dem Halbleiter ein „Elektronendampfdruck" ein, dessen Größe im wesentlichen durch die Differenz der Elektronenaustrittsarbeiten beider Stoffe bestimmt wird. Beide Gleichgewichte können im allgemeinen nur dann gleichzeitig erfüllt werden, wenn sich die Elektronenkonzentration zur Oberfläche hin ändert. Eine Sperrschicht entsteht dann, wenn die Elektronenkonzentration am Rande kleiner ist als im Innern. Das erfordert aber wegen des Dissoziationsgleichgewichtes der Störstellen eine Zunahme der Konzentration der dissoziierten positiven Restladungen zum Rande hin. Sie kommt dadurch zustande, daß bei der Berührung von Halbleiter und Metall eine gewisse Anzahl von Elektronen in das Metall fließt. Dadurch entsteht die positive Raumladung in der Oberfläche des Halbleiters und zugleich ein elektrisches Feld, das die Elektronen in das Innere des Halbleiters treibt, also den weiteren Abfluß in das Metall unterbindet.

Diese elektrische Doppelschicht zwischen dem Metall und dem Halbleiter ist nichts Überraschendes, denn solche Doppelschichten bilden sich stets bei der Berührung von zwei verschiedenen Stoffen. Während jedoch z. B. in Metallen beide Seiten der Doppelschicht nur eine Dicke von wenigen Atomdurchmessern haben, erstreckt sich im Halbleiter die positive Seite der Doppelschicht wegen der geringen Konzentration der Störstellen und der dadurch bedingten geringen Raumladungsdichte über einen Bereich von etwa 10^{-6} bis 10^{-4} cm [1]). In diesem Bereich positiver Raumladung ist die Konzentration freier Elektronen und damit die Leitfähigkeit klein. Ist der Widerstand dieser Sperrschicht vergleichbar oder gar groß gegen den des übrigen Stromkreises, so wird der Strom wesentlich durch die Eigenschaften der Sperrschicht bestimmt.

Alle Überlegungen lassen sich in ganz analoger Weise auch für Defektleiter durchführen. In der Sperrschicht ist dann eine negative Raumladung vorhanden, die durch den Abfluß von positiven Defektelektronen in das Metall entsteht. Tatsächlich werden in den technischen Sperrschichtgleichrichtern vorwiegend Defektleiter benutzt, nämlich Se und Cu_2O. Im folgenden sollen jedoch der Kürze halber nur Überschußleiter besprochen werden.

Für einen idealisierten Grenzfall lassen sich diese Überlegungen leicht quantitativ durchführen. Nach der POISSONschen Differentialgleichung $\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \Delta \varphi = -\varrho$ besteht zwischen der positiven Raumladungsdichte ϱ an einer Stelle x und der potentiellen Energie $e \cdot V = -e\varphi$ eines Elektrons an der gleichen Stelle der Zusammenhang

$$\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot d^2 V / d x^2 = \varrho$$

(ε = Dielektrizitätskonstante,
ε_0 = Influenzkonstante
$= 8{,}86 \cdot 10^{-12}$ Amp · sec/V · m).

Unter der vereinfachenden Annahme, daß innerhalb einer Randschicht der Dicke d die Raumladungsdichte konstant ist und weiter im Innern des Halbleiters Null wird (vgl. Fig. 6) ergibt die Integration, wenn man noch berücksichtigt, daß für $x = d$ auch die elektrische Feldstärke $\mathfrak{E}$ verschwinden muß,

$$\mathfrak{E} = d V / d x = \frac{\varrho}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot (x - d),$$

$$e \cdot V = \frac{\varrho \cdot e}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot \left(\frac{x^2}{2} - d \cdot x\right).$$

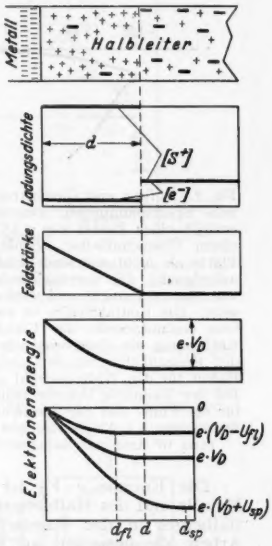


Fig. 6. Die Raumladungsverhältnisse in der Sperrschicht zwischen einem Metall und einem Halbleiter für einen idealisierten Grenzfall im stromlosen Zustand. Als Beispiel ist ein Überschußleiter gewählt worden. Im unteren Teilbild ist der Potentialverlauf in der Sperrschicht für Flußspannungen $U_{fl} = V_D/2$ (Halbleiter negativ), im stromlosen Zustand und für Sperrspannungen $U_{sp} = 2V_D$ (Halbleiter positiv) dargestellt.

Man erhält also innerhalb der Randschicht einen parabolischen Anstieg der Elektronenenergie nach außen, der, wie bereits gesagt, den weiteren Abfluß von Elektronen in das Metall verhindert. Als Energiedifferenz zwischen der Oberfläche des Halbleiters und dem Innern folgt daraus

$$e \cdot V_D = \frac{1}{2} \cdot \frac{\varrho \cdot e}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot d^2. \tag{7}$$

Tatsächlich sind diese Zusammenhänge komplizierter, da die Abnahme der Raumladung nicht sprunghaft an der Stelle $x = d$ erfolgt. Dementsprechend nimmt auch die Elektronenkonzentration zum Rande hin stetig ab. Infolge dieses Konzentrationsgefälles diffundieren Elektronen aus dem Innern des Halbleiters nach außen. Dieser Diffusion wird durch das elektrische Feld, das die Elektronen nach innen treibt, das Gleichgewicht

[1]) In Gasentladungen ist die Raumladungsdichte noch viel kleiner als in Halbleitern ($\approx 10^{16}$ Ionen/m³). Bei solch geringen Dichten hat die Sperrschicht eine Dicke von einigen Millimetern. Das Analogon zur Sperrschicht zwischen Metallen und Halbleitern wird in diesem Fall sichtbar, es ist der altbekannte HITTORFsche Dunkelraum vor der Kathode jeder Gasentladung (W. KOCH, Forschungen und Fortschritte, Sonderheft „Festkörpertagung 1949".

gehalten. Es muß daher im stromlosen Zustand neben der Gl. (7) noch die Gleichung

$$N_v \cdot e \cdot v \cdot \mathfrak{E} - e \cdot D \cdot \frac{dN_v}{dx} = 0 \qquad (8)$$

(D = Diffusionskonstante, v = Beweglichkeit der Elektronen)

erfüllt werden, die besagt, daß im Gleichgewicht kein Strom fließt. Etwas Grundsätzliches ändert sich indessen bei Berücksichtigung von Gl. (8) nicht.

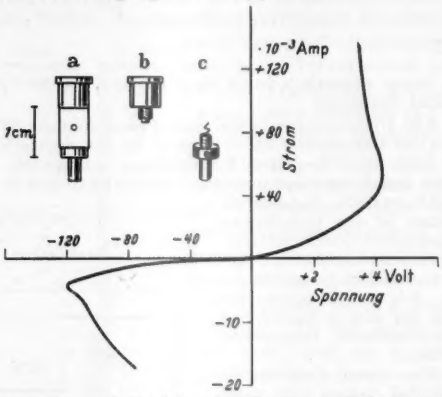


Fig. 7. Aufbau und Gleichstromkennlinien eines Ge-Detektors für hohe Sperrspannungen. Das Ge, eine Platte etwa $2 \cdot 2 \cdot 0{,}5$ mm, enthält einen Zusatz von 0,25 Atom-% Sn und wird dadurch zu einem Überschußleiter. Zunächst wird auf die Unterseite der Platte als nicht sperrende Elektrode galvanisch eine Rh-Schicht aufgebracht. Die Sperrelektrode ist ein angespitzter Wolframdraht von etwa 0,1 mm ∅ und wird auf die Oberseite der Platte aufgesetzt. Die Kontaktfläche ist rund 10^{-6} cm² groß. Die Figur zeigt eine Gesamtansicht der Gleichrichter-„Patrone" (a) und, nach Entfernung des Zwischenstücks aus einem keramischen Material, den Kristallhalter mit dem aufgelöteten Ge-Kristall (b) sowie den Halter für den Wolframdraht mit dem eingesetzten Draht (c). — Bei der Kennlinie beachte man die sehr verschiedenen Maßstäbe für die Fluß- und die Sperrichtung. — Dem maximal zulässigen Strom von 0,1 Amp entspricht eine Stromdichte im Kontakt von etwa 10^8 Amp/cm², dabei beträgt die Temperatur fast 500° C.

Die Energie $e \cdot V_D$ ist die nur von der Art des Metalls und des Halbleiters abhängige Höhe des Potentialberges in der Randschicht, sie bedeutet also die Arbeit, die nötig ist, um ein Elektron aus dem Metall

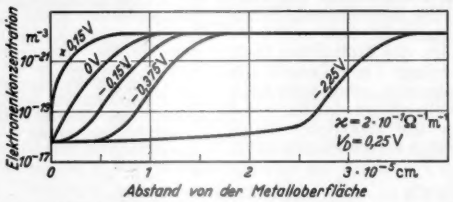


Fig. 8. Konzentrationsverteilung der Elektronen in der Sperrschicht eines Gleichrichters, berechnet nach der SCHOTTKYschen Raumladungstheorie. Parameter ist die Spannung U zwischen dem Halbleiter und dem Metall, negative Vorzeichen bedeuten Sperrrichtung. Die angegebenen Werte für $\varkappa$ und V_D entsprechen etwa einem technischen Se-Gleichrichter. Se ist ein Defektleiter, die Elektronen sind also positive Defektelektronen.

durch die Randschicht hindurch in den Halbleiter zu bringen. Ist V_D vorgegeben, so ergibt eine Umkehrung der Gl. (7) für die Dicke der Raumladungsschicht

$$d = \sqrt{\frac{2\,\varepsilon \cdot \varepsilon_0}{\varrho} \cdot V_D}. \qquad (9)$$

Setzt man in diese Gleichung ein, $V_D = 1$ V, $\varepsilon = 5$, $\varrho/e = 10^{22}$ m^{-3}, also Werte von einer Größenordnung, die praktisch vorkommt, so folgt $d \approx 2 \cdot 10^{-5}$ cm.

Legt man nun an den Halbleiter eine positive Spannung U_{sp}, die die Elektronen in den Halbleiter hinein treibt, so wird die Elektronenenergie im Innern um den Betrag $e \cdot U_{sp}$ vermindert. In Gl. (9) ist statt V_D zu setzen $V_D + U_{sp}$, d. h. die Dicke der Randschicht nimmt zu, und gleichzeitig auch die Höhe des Potentialberges zwischen dem Halbleiter und dem Metall von der Seite des Halbleiters aus betrachtet, und zwar um den Betrag $e \cdot U_{sp}$. Von der Seite des Metalls gesehen, ändert sich hingegen die Höhe des Potentialberges nicht, da der „Elektronendampfdruck" unmittelbar über dem Metall durch die Energieverhältnisse im Innern des Halbleiters gar nicht beeinflußt wird. Umgekehrt wenn man eine negative Spannung U_{fl} an den Halbleiter legt. Dann wird die Elektronenenergie im Innern um den Betrag $e \cdot U_{fl}$ vergrößert. Man hat statt V_D in Gl. (9) zu setzen: $V_D - U_{fl}$. Die Dicke der Randschicht und die Höhe des Potentialberges nehmen ab. Die Randschicht und der Potentialberg verschwinden sogar vollständig, wenn $U_{fl} > U_D$ wird.

Zum Schluß eine Begründung für die allgemein üblichen Indizes bei V_D, U_{sp} und U_{fl}. Der Index D weist darauf hin, daß der Potentialverlauf in der Raumladungsschicht ganz entscheidend durch die Diffusion von Elektronen bestimmt wird, V_D selbst wird darum auch häufig als Diffusionsspannung bezeichnet. Die Indizes sp und fl sind mit Rücksicht auf das Gleichrichterverhalten gewählt worden, bei positiven Spannungen U_{sp} sperrt der Gleichrichter, bei negativen Spannungen U_{fl} dagegen fließt der Strom.

Für das Gleichrichterverhalten einer Sperrschicht müssen nun 3 Dickenbereiche mit verschiedenen Eigenschaften gesondert betrachtet werden [21].

1. Die Dicke beträgt nur einige Atomdurchmesser, es ist also größenordnungsmäßig $d \approx 10^{-7}$ cm. Dann gehen die Elektronen nicht mehr *über* den Potentialberg in der Randschicht hinweg, sondern vermöge des wellenmechanischen Tunneleffektes *durch* ihn hindurch. Man erhält in diesem Fall eine Gleichrichtercharakteristik [10], [23], der Gleichrichtersinn steht jedoch im Widerspruch zur Erfahrung: In der Flußrichtung müßten die Elektronen vom Metall zum Halbleiter strömen. Aus diesem Grunde scheidet der Tunneleffekt zur Erklärung der Gleichrichtervorgänge aus. Die Dicke der Randschicht in technischen Gleichrichtern muß also größer sein. — Für Fragen des Kontaktwiderstandes zwischen 2 Metallen ist der Tunneleffekt dagegen wahrscheinlich von erheblicher Bedeutung.

2. Die Dicke der Randschicht ist zwar so groß, daß der Tunneleffekt praktisch bedeutungslos ist, sie ist aber noch klein gegen die freie Weglänge der Elektronen [1]). Es ist also größenordnungsmäßig $d \approx 10^{-6}$ cm. Dann können von der Seite des Metalls Elektronen mit Energien größer als $e \cdot V_D$ den Potentialberg überwinden, von der Seite des Halbleiters alle Elektronen mit Energien größer als $e \cdot V_D + e \cdot U$ (also $e \cdot V_D - e \cdot U_{fl}$ bzw. $e \cdot V_D + e \cdot U_{sp}$). Der Strom durch die Randschicht ist die Differenz dieser beiden Anteile. Man erhält mit einer einfachen Rechnung („Dioden-Theorie" des Sperrschichtgleichrichters, vgl. z. B. [21]) als Stromdichte

$$i = \tfrac{1}{2}\, e \cdot N_v \cdot u_{th} \cdot e^{-eV_D/kT} \left(e^{-eU/kT} - 1\right) \qquad (10)$$

(N_v = Elektronenkonzentration im Innern des Halbleiters, u_{th} = thermische Geschwindigkeit der Elektronen).

Das ist eine Stromspannungsabhängigkeit, wie sie für einen Gleichrichter charakteristisch ist und wenigstens angenähert auch tatsächlich beobachtet wird. Dieser Fall scheint bei den Si- und Ge-Detektoren vorzuliegen, die neuerdings für die Hochfrequenztechnik der cm-Wellen wichtig geworden sind (Fig. 7).

3. Die Dicke der Sperrschicht ist groß gegen die freie Weglänge der Elektronen, also $d > 10^{-5}$ cm. In diesem Fall sind die oben bereits hergeleiteten Dickenänderungen der Randschicht die Ursache für ihre Gleichrichtereigenschaften. Bei einer positiven Spannung U_{sp} nehmen die Dicke der Randschicht und damit der Widerstand zu, beide nehmen ab bei einer negativen Spannung U_{fl}. Die Durchlaßrichtung entspricht, wie auch im Fall 2, einem Elektronenstrom vom Halbleiter zum Metall. Entsprechend fließen bei Defektleitern in der Durchlaßrichtung Defektelektronen vom Halbleiter zum Metall. In der konventionellen Bezeichnung der Stromrichtung von + nach − haben also beide Typen die

[1]) Strenger: Die Strecke, längs der sich das Potential in der Sperrschicht um $k \cdot T$ ändert, ist klein gegen die freie Weglänge.

entgegengesetzte Durchlaßrichtung [24]. Die quantitative Durchführung dieser Vorstellungen („Diffusionstheorie" des Sperrschichtgleichrichters [22]) ergibt wieder eine Gleichung vom Typ der Gl. (10). Dieser Fall einer dicken Sperrschicht ist bei den technischen Cu_2O- und Se-Gleichrichtern realisiert. Fig. 8, die einer neuen Arbeit von E. SPENKE [25] entnommen ist, bringt ein Beispiel für die berechnete Verteilung der Elektronen in einer Raumladungssperrschicht bei verschiedenen Spannungen, wie sie sich aus diesen Vorstellungen ergibt.

Kapazitätsmessungen an technischen Gleichrichtern hatten schon vor langer Zeit [26] auf derartige Dickenänderungen hingewiesen und sind durch diese Theorie befriedigend gedeutet worden. Ein besonders übersichtlicher Beweis für die Raumladungstheorie ist in Fig. 9 dargestellt [27]. Der „Elektronendampfdruck" in der Sperrschicht und damit unter sonst gleichen Bedingungen ihre Leitfähigkeit sind um so kleiner, je größer die Austrittsarbeit für Elektronen aus dem Metall ist. Die dargestellten Messungen zeigen diese Abhängigkeit für einen Se-Gleichrichter, auf den die verschiedenen Metalle im Vakuum aufgedampft worden waren. Da das Se ein Defektleiter ist, erhält man große Widerstände bei den Metallen mit kleiner Elektronenaustrittsarbeit, die einer großen Austrittsarbeit für Defektelektronen äquivalent ist.

Viele Einzelfragen, auf die nicht weiter eingegangen werden soll, sind noch ungeklärt. Dazu gehören unter anderen mancherlei Abweichungen von der in Fig. 9 dargestellten Beziehung, das Verhalten des Gleichrichters bei hohen Sperrspannungen, Alterungserscheinungen u. dgl. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß auch diese Fragen beantwortet werden können, ohne daß deswegen die Grundlage dieser Überlegungen, nämlich die Raumladungstheorie der Sperrschicht, aufgegeben werden muß.

Ein Punkt, auf den SCHOTTKY und SPENKE zwar hingewiesen hatten, der aber bei der Durchführung der Theorie zunächst nicht berücksichtigt wurde, scheint nach neuen amerikanischen Untersuchungen noch wichtig zu sein. In der Sperrschicht kann, wenigstens in unmittelbarer Nachbarschaft des Metalls, die Elektronenkonzentration beträchtlich unter den Wert sinken, der dem Dissoziationsgleichgewicht (Gl. 4) des ungestörten Kristalls in Überschuß- und Defektelektronen entspricht, das für die Eigenleitung verantwortlich ist. Dann muß nach Gl. (5) die Konzentration der Defektelektronen entsprechend zunehmen und kann unter Umständen von der gleichen Größenordnung werden, wie die Konzentration der Überschußelektronen im Innern des Halbleiters. Beim Übergang aus dem Halbleiter in das Metall nimmt infolgedessen die Leitfähigkeit in der Sperrschicht zunächst ab, nimmt aber dann kurz vor dem Metall wieder zu, wobei sich gleichzeitig die Leitungsart aus einer Überschuß- in eine Defektleitung umkehrt. Solch eine „Inversionsschicht" ist an der Oberfläche von n-Ge, das in der gleichen Weise wie für die Detektoren präpariert wurde, durch eine verhältnismäßig einfache Beobachtung von E. J. RYDER und W. SHOCKLEY [28] nachgewiesen worden (Fig. 10). Legt man an einen dreieckigen Ge-Streifen einen rechteckigen Spannungsimpuls, so hat der Strom denselben Verlauf nur, wenn die Ecke negativ ist. Der Strom nimmt dagegen mit der Zeit zu, wenn die Ecke positiv ist. Deutung: In beiden Fällen fließen von der positiven Elektrode Defektelektronen aus der Inversionsschicht in das Ge hinein. Nach kurzer Zeit, etwa 10^{-6} sec, verschwinden sie wieder durch Rekombination mit Überschußelektronen im Innern des Ge. Infolgedessen gelangen sie nur dann in den schmalen Teil der Strombahn, der den größten Beitrag zum Gesamtwiderstand liefert, wenn die Ecke Anode ist. Bei umgekehrter Stromrichtung erhöhen sie nur die Leitfähigkeit in dem breiten Teil der Strombahn und haben daher keinen merklichen Einfluß auf den Strom. (Hier liegen also ganz ähnliche Verhältnisse wie beim Spitzengleichrichter vor, dessen Wirkungsweise ebenfalls auf der Einschnürung der Strombahn vor der Spitze beruht.) Mit einer etwas abgeänderten Versuchsanordnung [29] konnte eindeutig gezeigt werden, daß der Effekt durch positive Ladungsträger mit einer Beweglichkeit von etwa $0{,}1\ m \cdot sec^{-1}/V \cdot m^{-1}$, d. h. durch Defektelektronen verursacht wird.

Die Grundlagen der Sperrschichttheorie werden durch diese Inversionsschicht in keiner Weise betroffen, wenngleich natürlich der Verlauf der Gleichrichterkennlinien durch die Anwesenheit von 2 Arten von beweglichen Ladungsträgern (Überschuß- und Defektelektronen) erheblich verändert werden kann. Notwendig scheint

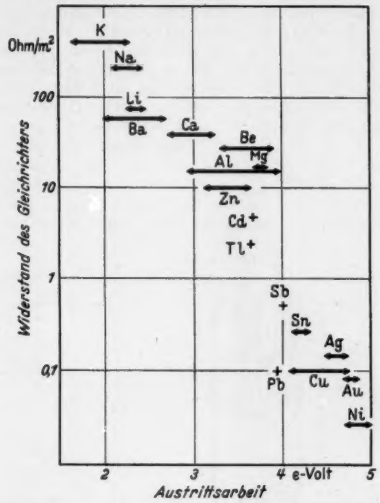


Fig. 9. Abhängigkeit des maximalen Sperrwiderstandes eines Se-Gleichrichters von der Vakuum-Austrittsarbeit des Elektrodenmetalles. Als nichtsperrende Gegenelektrode wurde Nickel benutzt.

dagegen die Inversionsschicht für die Wirkungsweise des Halbleiterverstärkers zu sein, über den vor etwa einem Jahr die ersten Veröffentlichungen erschienen [30]. Aufbau, Schaltung und Kennlinien eines Ge-Verstärkers, der von den Bell-Laboratorien als „transistor" bezeichnet

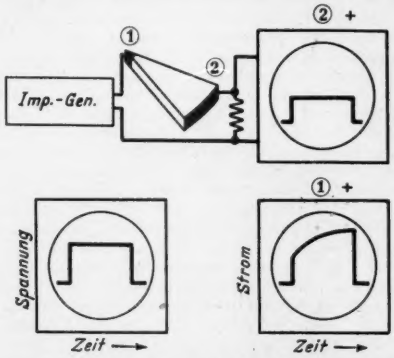


Fig. 10. Zum Nachweis der Inversionsschicht mit umgekehrter Leitungsart in der Sperrschicht zwischen Germanium (*n*-Typ) und einem Metall. Ein Impulsgenerator erzeugt rechteckige Spannungsimpulse, die mit einem Oszillographen beobachtet werden können. Der Strom hat den gleichen rechteckigen Verlauf nur, wenn die Elektrode (2) positiv ist. Abmessungen des Ge-Streifens: Dicke 0,5 mm, Länge 7 mm, Breite 3,5 mm bzw. 0,5 mm, Widerstand: 120 Ω; spezifische Leitfähigkeit: $100\ \Omega^{-1}\,m^{-1}$; Spannungsimpuls: 540 V; maximale Feldstärke: $6 \cdot 10^5$ V/m; Dauer des Impulses: $\approx 10^{-5}$ sec.

wird, sind in Fig. 11 dargestellt. Das Kennlinienfeld besitzt eine große Ähnlichkeit mit dem normaler Verstärkerröhren. In der Tat konnte mit Ge-Verstärkern bereits ein praktisch brauchbarer Rundfunküberlagerungsempfänger hergestellt werden, der keine einzige Elektronenröhre enthielt.

Der Transistor ist im wesentlichen ein Ge-Detektor für hohe Sperrspannungen, auf dessen Oberseite jedoch

zwei Spitzen im Abstand von etwa 0,1 mm aufgesetzt sind, statt nur einer bei den Detektoren. Die eine Spitze, die Steuerelektrode (emitter), bekommt eine kleine positive Vorspannung gegenüber der flächenhaften Elektrode an der Unterseite des Ge, so daß ein Strom von etwa 10^{-3} Amp in der Flußrichtung von der Spitze durch die Sperrschicht in das Ge fließt. Die zweite Spitze, die Abnahmeelektrode (collector), bekommt eine große negative Vorspannung, die so gewählt wird, daß der Strom, der nun in der Sperrichtung durch das Ge fließt, etwa so groß wird wie der Strom von der Steuerelektrode. Der Widerstand des Steuerkreises ist klein ($\approx$ 1000 Ω), der des Abnahmekreises groß ($\approx$ 40000 Ω), die Verhältnisse sind also gerade umgekehrt wie bei den Verstärkerröhren. Legt man an die Steuerelektrode eine Signalspannung, so erhält man an der Abnahmeelektrode Stromänderungen, die unter Umständen doppelt bis 3mal so groß sind, wie die Stromänderungen im Steuerkreis. Da diese Ströme aber über einen 40mal größeren Widerstand fließen als die Steuerströme, bekommt man eine rund 100fache Verstärkung.

Die Wirkungsweise des Transistors wird von J. Bardeen und W. H. Brattain [31], die maßgeblich an der Entwicklung des Transistors beteiligt sind, durch eine entscheidende Mitwirkung der Inversionsschicht an der Oberfläche des Ge gedeutet. In der Inversionsschicht besteht der Strom ganz überwiegend aus positiven Defektelektronen. Bei den angegebenen Betriebsbedingungen fließen sie von der Steuerelektrode in das Ge hinein, werden aber durch das Feld der Abnahmeelektrode zu dieser hingezogen. Bei gleicher Stromstärke im Steuer- und im Abnahmekreis fließt daher praktisch der gesamte Strom unmittelbar von der einen Spitze zur anderen, während das Innere des Ge-Kristalls stromlos bleibt. Aus dem gleichen Grunde haben Stromänderungen im Steuerkreis gleichgroße Stromänderungen im Abnahmekreis zur Folge, und das bedeutet wegen der verschiedenen Widerstände in beiden Kreisen eine Verstärkung. Tatsächlich sind die Stromänderungen im Abnahmekreis sogar 2- bis 3mal so groß wie im Steuerkreis. Der Grund hierfür ist noch nicht sicher bekannt. Wahrscheinlich müssen dazu die Verhältnisse in der Sperrschicht vor der Abnahmeelektrode genauer berücksichtigt werden, da deren Eigenschaften sich durch das Einströmen der Defektelektronen, die von der Steuerelektrode kommen, beträchtlich ändern können. — Bis jetzt ist der Kristallverstärker kaum aus dem Entwicklungsstadium herausgetreten. Praktischen Anwendungen stehen noch mehrere Hindernisse entgegen, vor allem die geringe Nutzleistung ($\approx$ 0,1 W), die mechanische Instabilität, da die Spitzen noch nicht fest mit dem Ge verbunden werden können, und die Notwendigkeit, völlig neuartige Schaltungen zu entwickeln, da die Widerstandsverhältnisse gänzlich anders sind, als bei den Elektronenröhren. Der Kristallverstärker besitzt andererseits aber unbestreitbare Vorteile, z. B.: Er braucht keine Heizung, er ist nicht größer als ein normaler Widerstand und kann wie dieser ohne besonderen Sockel in die Schaltungen eingelötet werden, er läßt sich in großen Serien vermutlich viel billiger herstellen als eine Röhre. Es ist daher als sicher anzunehmen, daß die zur Zeit noch nicht befriedigend gelösten technischen Fragen in Kürze gemeistert werden. Damit würde der Verstärkerröhre ein sehr ernster Konkurrent entstehen, der sie möglicherweise auf vielen Gebieten geradeso verdrängen wird, wie es der Sperrschichtgleichrichter jetzt mit den Gleichrichterröhren macht.

Eine dritte praktisch wichtige Anwendung finden die Sperrschichten zwischen Halbleitern und Metallen in den Sperrschicht-Photoelementen. Die experimentellen Tatsachen sind: Belichtet man die Sperrschicht eines Gleichrichters, z. B. durch eine dünne aufgedampfte Sperrelektrode hindurch und legt man zwischen die beiden Elektroden des Gleichrichters ein Meßinstrument, so beobachtet man einen Strom, ohne daß dazu eine Spannung an die Anordnung gelegt werden muß. Er ist der Bestrahlungsstärke weitgehend proportional und fließt in der Sperrichtung durch den Gleichrichter. Die Ausbeute ist sehr groß, man erhält etwa 1 Elektron für jedes absorbierte Lichtquant. N. F. Mott [32] schlägt dafür die folgende Deutung vor: Durch die Absorption eines Lichtquants werden in der Sperrschicht des Gleichrichters ein freies Überschuß- und ein freies Defektelektron erzeugt. Beide werden durch das Feld in der Sperrschicht (vgl. Fig. 6) zu den Elektroden befördert, bei einem Überschußleiter das Defektelektron zur Sperrelektrode, das Überschußelektron durch den Halbleiter hindurch zur Gegenelektrode. Dadurch werden die mitgeteilten Beobachtungen richtig erklärt. Eine neue quantitative Durchführung dieser Gedankengänge von K. Lehovec [33] macht darüber hinaus recht weitreichende Aussagen über eine Reihe sonstiger Beobachtungen, die im wesentlichen mit der Erfahrung übereinstimmen. Jedoch sind seit der Entdeckung des Sperrschicht-Photoeffekts durch E. Becquerel [34] 1839 (das war die erste Beobachtung eines lichtelektrischen Effekts überhaupt) so viele verschiedenartige Beobachtungen über das Auftreten von Spannungen an belichteten Körpern gemacht worden, daß noch nicht beurteilt werden kann, ob alle durch die Theorie von Mott erfaßt werden oder ob vielleicht daneben noch völlig andere Effekte berücksichtigt werden müssen.

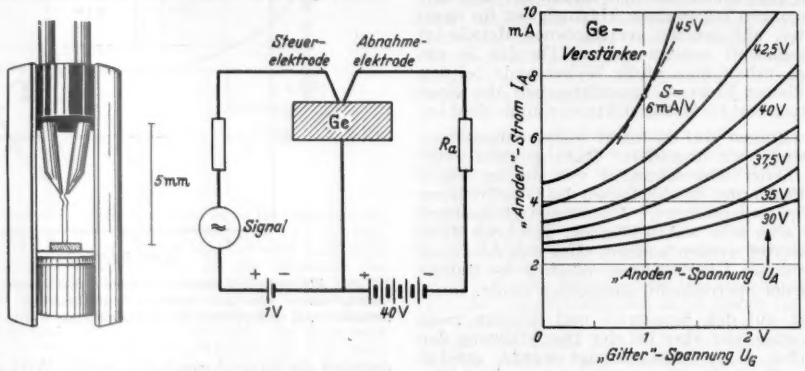


Fig. 11. Aufbau, Schaltung und Kennlinienfeld eines Ge-Verstärkers (Transistor) der Bell-Laboratorien.

3. *Lichtelektrische Leitung in Halbleitern.*

Die elektrische Leitfähigkeit eines Halbleiters wird verursacht durch eine thermische Dissoziation von Störstellen in freie Elektronen und unbewegliche Restladungen oder im Fall der Eigenleitung durch eine Dissoziation des ungestörten Gitters in freie Überschuß- und Defektelektronen. Das war das wichtigste Ergebnis des ersten Abschnitts. Man kann nun die thermische Dissoziation unterstützen oder auch vollkommen ersetzen durch eine Dissoziation, bei der die Energiezufuhr auf andere Weise erfolgt, z. B. durch die Absorption von Licht oder anderen Strahlungen hinreichender Energie. Dadurch wird ein zuvor isolierender Körper leitend, oder eine bereits vorhandene Leitfähigkeit wird (im allgemeinen) vergrößert. Das ist die Erscheinung, die als lichtelektrische Leitung bezeichnet wird, und unter

der hier auch die Leitung verstanden werden soll, die durch andersartige Strahlungen erzeugt wird. Die lichtelektrische Leitung ist ein charakteristisches Kennzeichen der meisten Halbleiter und vieler Isolatoren. Daher ist eine kurze Besprechung wenigstens der wichtigsten Tatsachen in diesem Überblick erforderlich.

Selbstverständlich ist eine lichtelektrische Leitung nur möglich, wenn die einfallende Strahlung auch absorbiert wird, und daher ist sie von der Wellenlänge des einfallenden Lichtes abhängig. Jedoch führt nicht jede Lichtabsorption zu einer Leitfähigkeit, nämlich dann nicht, wenn die absorbierte Strahlung das Kristallgitter (normale Gitterbausteine oder Störstellen) nur anregt, die Elektronen aber nicht vollständig abspaltet. Immerhin stimmen gelegentlich, z. B. beim verfärbten Steinsalz, die spektralen Verteilungskurven für die Absorption und für den lichtelektrischen Strom exakt überein [35]. Das gilt aber nur, wenn man den lichtelektrischen Strom auf die gleiche Zahl von absorbierten Quanten bezieht, die lichtelektrische Leitung ist also ein Quanteneffekt [36]. In vielen Fällen erhält man das volle Quantenäquivalent, d. h. ein Elektron, für jedes absorbierte Lichtquant.

Wie bei der thermisch bedingten Dunkelleitung der Halbleiter die Elektronenkonzentration durch chemische Reaktionsgleichgewichte dargestellt werden konnte, so kann man sie bei der lichtelektrischen Leitung mit Hilfe von *photo*chemischen Reaktionsgleichungen berechnen, bei denen freie Elektronen als Reaktionspartner auftreten. Es ist auf diese Weise möglich, lichtelektrische Ströme in allen Einzelheiten quantitativ richtig zu beschreiben [16] z. B. ihre Abhängigkeit von äußeren Parametern, ihren zeitlichen Verlauf u. dgl. Voraussetzung dafür ist allerdings, daß der Reaktionsmechanismus bekannt ist. Ein besonders übersichtliches Beispiel ist in Fig. 12 dargestellt: Bestrahlt man eine dünne Schicht ($d \approx 0{,}1\ \mu$) von ZnO mit langwelligem ultraviolettem Licht, so erhält man eine lichtelektrische Leitfähigkeit der zuvor praktisch isolierenden Schicht. Der stationäre Wert i_L des lichtelektrischen Stroms hängt außer von der Bestrahlungsstärke B noch vom Sauerstoffdruck p der umgebenden Atmosphäre ab, und zwar ist

$$i_L = \text{const} \cdot B^{\frac{3}{2}} \cdot p^{-\frac{1}{6}}.$$

Man kann diese Gleichung in ähnlicher Weise wie die Gl. (3) herleiten, wenn man annimmt, daß das ZnO durch die Absorption von 2 Lichtquanten gemäß der Bruttoreaktion

$$\mathrm{ZnO} + 2\,h\nu \rightarrow \mathrm{Zn}^{++} + 2\,e^- + \tfrac{1}{2}\,\mathrm{O}_2$$

zersetzt wird[1]).

Besonders hingewiesen sei noch auf die Tatsache, daß der Strom i_L der Bestrahlungsstärke B nicht proportional ist, sondern langsamer ansteigt. Das ist eine allgemeine Beziehung, die damit zusammenhängt, daß die optische Dissoziation eine Reaktion erster Ordnung, die Wiedervereinigung der Elektronen mit ihren Herkunftsstellen dagegen eine Reaktion höherer Ordnung ist, deren Geschwindigkeit von der Elektronenkonzentration abhängt. Eine Proportionalität zwischen i_L und B kann man nur bei hinreichend kleinen Bestrahlungsstärken erwarten. Außerhalb dieses Grenzfalles werden Gesetzmäßigkeiten der verschiedensten Art beobachtet.

Obwohl die lichtelektrische Leitung ein Quantenprozeß ist, sind die gemessenen Ströme in Halbleitern meist sehr viel größer als das Quantenäquivalent. Diese als „Verstärkung" bezeichnete Erscheinung konnte erst lange Zeit nach ihrer Entdeckung erklärt werden [37]. Bei der photochemischen Auffassung der Leitungsvorgänge bereitet ihr Verständnis gar keine Schwierigkeiten: Durch die Lichtabsorption wird die Elektronenkonzentration im Innern des Halbleiters, also die Leitfähigkeit erhöht. Ist τ die Lebensdauer dieses Zustandes erhöhter Leitfähigkeit und T die Laufzeit eines Elektrons von der Kathode bis zur Anode, so mißt man im lichtelektrischen Strom τ/T Elektronen für jedes einzelne Elektron, das primär durch das absorbierte Lichtquant beweglich gemacht wurde. Für $\tau > T$ bekommt man eine Verstärkung. Die gemessenen Ströme bestehen dann zum größten Teil aus sekundären Elektronen, die aus der Kathode in den Halbleiter nachrücken, sobald das primäre die Anode erreicht hat.

Ein allgemein bekanntes Beispiel einer photochemischen Reaktion, bei der auch eine lichtelektrische Leitung auftritt, ist der photographische Prozeß, und zwar speziell die Entstehung des latenten Bildes bei der Belichtung. Der Zusammenhang zwischen dem photochemischen Prozeß und der lichtelektrischen Leitung ist hier besonders gut aus der Wellenlängenabhängigkeit beider Prozesse zu erkennen. Nur Licht, das die photographische Platte schwärzt, erzeugt einen lichtelektrischen Strom und umgekehrt (Fig. 13) [38]. Die Untersuchung der Elementarvorgänge beim photographischen Prozeß

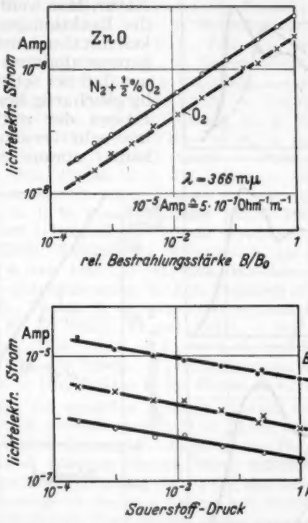


Fig. 12. Stationäre lichtelektrische Ströme in ZnO bei Bestrahlung mit monochromatischem Licht der Wellenlänge $\lambda = 366\ m\mu$ in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre. Die Bestrahlungsstärke B_0 war von der Größenordnung 10 W/m². Die angegebene Umrechnung der gemessenen Ströme auf Leitfähigkeiten setzt voraus, daß die lichtelektrische Leitfähigkeit homogen über den ganzen Querschnitt der Schicht verteilt ist.

hat auch diesen Zusammenhang aufgeklärt. Dabei haben die Alkalihalogenide als Modellsubstanzen eine besonders wichtige Rolle gespielt. An ihnen konnten R. Hilsch und R. W. Pohl zeigen, daß das zuvor so rätselhafte latente Bild nur wegen der geringen Dicke der photographischen Emulsionen unsichtbar ist, daß es dagegen in dickeren Kristallplatten ohne Schwierigkeit beobachtet werden kann. Durch einen elektrischen Nachweis des latenten Bildes konnten sie ferner auf die komplizierte chemische Entwicklung der Schichten verzichten und den Elementarvorgang unmittelbar untersuchen [39]. Im AgBr, der Grundsubstanz fast aller photographischen Emulsionen, werden die Elektronen von Br^--Ionen oder von Störstellen abgespalten. Sie diffundieren thermisch im Gitter umher, bis sie an Keimen von kolloidalem Silber oder von Ag_2S, die als Fänger wirken, festgelegt werden. Diese mit Elektronen besetzten Fänger sind das latente Bild und zugleich die Keime, an denen bei der Entwicklung die Reduktion des AgBr-Kristalles einsetzt. In einem elektrischen Feld erhält die thermische Diffusion der Elektronen eine Vorzugsrichtung, die man als lichtelektrischen Strom messen kann. Dadurch wird zugleich auch eine erst sehr überraschende Beobachtung erklärt. Belichtet man nämlich eine photographische Platte in einem starken elektrischen Feld, so wird das latente Bild in Richtung zur Anode hin verschoben [40].

Mit der lichtelektrischen Leitung kann man ein Problem angreifen, dessen Behandlung mit Hilfe der Dunkelleitung nur ausnahmsweise möglich ist, nämlich die Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeiten von

[1]) In der Biophysik würde man diese Reaktion als eine „2 Treffer-Reaktion" bezeichnen, da für den Umsatz 2 Lichtquanten erforderlich sind.

Prozessen, an denen freie Elektronen beteiligt sind. Man muß dazu nichtstationäre Ströme, also z. B. die Anfangssteigungen der Strom-Zeit-Kurven beim Ein- und Ausschalten der Belichtung, erforderlichenfalls auch den ganzen zeitlichen Verlauf der Ströme untersuchen und die Beobachtungen mit den Methoden der photochemischen Reaktionskinetik deuten. So kann man zu den Geschwindigkeitskonstanten gelangen. Leider sind bis jetzt in keinem Fall Absolutwerte bekannt. Es ist jedoch zu wünschen, daß diese Lücke bald geschlossen wird, da auf diese Weise wahrscheinlich recht interessante Einblicke in den Mechanismus chemischer Reaktionen in festen Körpern gewonnen werden könnten. Die bis jetzt vorliegenden Ergebnisse sind nur qualitativer Natur. Man weiß z. B., daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit abnehmender Temperatur abnimmt [41]. Ferner daß bei scheinbar völlig gleichartig hergestellten Proben der zeitliche Verlauf sehr verschieden sein kann, woraus folgt, daß unbekannte Störstellen die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich beeinflussen können.

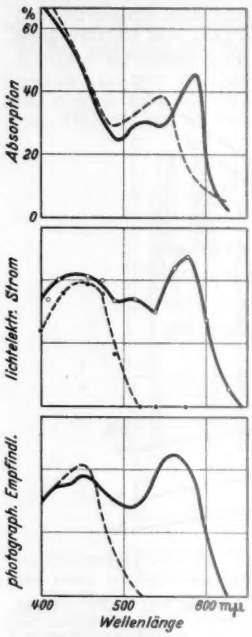


Fig. 13.

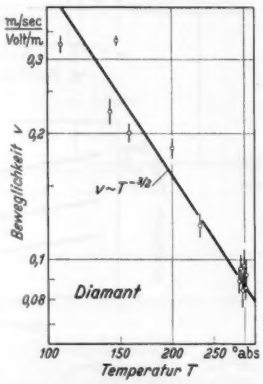


Fig. 14.

Fig. 13. Optische Absorption, lichtelektrische Leitfähigkeit und photographische Empfindlichkeit einer photographischen Emulsion in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Die Messungen wurden ausgeführt mit dem spektral zerlegten Licht einer Wolframlampe, die Kurven sind aber nicht auf gleiche Bestrahlungsstärke reduziert. Diese variierte von 1,4 bis $5 \cdot 10^{-2}$ W/m², die Belichtungszeit betrug 0,3 sec. Die ausgezogenen Kurven sind Messungen an einer Emulsion, die mit einem Zyaninfarbstoff sensibilisiert worden war, die gestrichelten Kurven Messungen mit einem isomeren Zyaninfarbstoff mit ähnlicher Lichtabsorption, der die Emulsion aber nicht sensibilisiert.

Fig. 14. Die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit optisch abgespaltener Elektronen in Diamant. Die lichtelektrischen Ströme waren von der Größenordnung 10^{-10} Amp, die Hallspannungen etwa 0,5 V. Ihre Messung erfolgte mit einem eigens für diesen Zweck entwickelten Röhrenvoltmeter mit besonders hohem Innenwiderstand ($\approx 10^{13}$ Ω).

Es besteht kein Zweifel daran, daß die lichtelektrische Leitung ein Sonderfall photochemischer Prozesse ist. Das sollte durch die genannten Beispiele belegt werden. Man kann damit nun aber weder sagen, daß jede Photochemie mit lichtelektrischer Leitung verknüpft ist (bei vielen photochemischen Reaktionen z. B. in Gasen treten in der Tat keine geladenen Teilchen auf, auch nicht als instabile Zwischenprodukte), noch, daß die lichtelektrische Leitung sich nur durch den Reaktionsmechanismus, aber durch nichts sonst, von der Dunkelleitung unterscheidet. Es wäre z. B. denkbar, daß die optisch abgespaltenen Elektronen durch das Lichtquant einen Betrag an kinetischer Energie mitbekommen und sich damit schneller als die Elektronen des Dunkelstromes bewegen. Allerdings ist diese Annahme nicht sehr wahrscheinlich. Die freie Weglänge von Elektronen in Halbleitern ist nach Fig. 4 von der Größenordnung 10^{-8} m, eine Strecke, die Elektronen mit der thermischen Geschwindigkeit von 10^5 m/sec in 10^{-13} sec zurücklegen. Die Trägheit der lichtelektrischen Erscheinungen ist aber um viele Zehnerpotenzen größer. Daher bekommen die Elektronen durch Wechselwirkung mit dem Gitter sehr bald die thermische Geschwindigkeit, selbst wenn sie zunächst schneller gewesen sein sollten. Bei den sekundären Elektronen, die den größten Anteil der verstärkten Ströme ausmachen, ist zudem von vornherein nicht anzunehmen, daß sie eine größere Energie besitzen als die thermischen Elektronen des Dunkelstromes.

Trotzdem sind Beweglichkeitsmessungen mit Hilfe des Halleffekts nicht überflüssig. Diese haben in der Tat die obige Vermutung bestätigt, daß sich die optisch abgespaltenen Elektronen nicht von den thermisch befreiten unterscheiden. Als Beispiel sind in Tabelle 1 auszugsweise Messungen von E. Engelhard [42] am Cu_2O zusammengestellt. Die Übereinstimmung der Elektronenbeweglichkeiten im unbelichteten und im belichteten Cu_2O ist in allen Fällen befriedigend, meist sogar sehr gut. Außer bei der Messung Nr. 21 sind die Unterschiede (auch in der vollständigen Tabelle von Engelhardt) stets kleiner als 10%, in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle sogar kleiner als 5%. Daß die Absolutwerte der Beweglichkeiten stark schwanken, obwohl die Temperatur praktisch konstant ist, ist nicht überraschend, wie ein Vergleich mit Fig. 4 zeigt. Man befindet sich bei der Temperatur von 200° abs im Gebiet der Streuung der Elektronen an Störstellen und kann darum keine Reproduzierbarkeit bei verschiedenen Proben erwarten.

Auch in Isolatoren, in denen im Dunkeln keine beweglichen Elektronen vorhanden sind, kann man bei lichtelektrischer Leitung Beweglichkeiten messen. Solche Messungen wurden bereits in den Jahren 1924 bis 1927 von H. Lenz [43] am Diamanten und am ZnS ausgeführt und neuerdings mit modernen Hilfsmitteln am Diamanten wiederholt [44]. In Fig. 14 sind die Ergebnisse dieser neuen Untersuchung dargestellt. Wenn auch die Fehlergrenzen wegen der großen meßtechnischen Schwierigkeiten verhältnismäßig weit sind, so ist es jedoch eindeutig, daß die Proportionalität $v \sim T^{-\frac{3}{2}}$ die Messungen besser wiedergibt, als etwa die Potenzgesetze T^{-1} oder T^{-2}. Man erhält also dieselbe Temperaturabhängigkeit und dieselbe Größenordnung der Beweglichkeit für optisch befreite Elektronen in Isolatoren und für thermisch abdissoziierte Elektronen in Halbleitern. Das ist ein besonders schöner Beweis dafür, daß ein Isolator darum isoliert, weil in ihm keine frei beweglichen Elektronen vorhanden sind und nicht etwa, weil sich in ihm keine Elektronen bewegen könnten.

Bei der Erregung durch Korpuskularstrahlen oder Röntgenlicht gelten grundsätzlich die gleichen Bezie-

Tabelle 1. *Elektronenbeweglichkeit im belichteten und im unbelichteten Cu_2O aus Messungen der Leitfähigkeit und des Halleffekts (42).*

Nr.	T	Unbelichtet			Belichtet		
	° abs	Leitfähigkeit (Ω^{-1} m^{-1})	Hallkonstante (m³/Amp sec)	Beweglichkeit (10^{-4} m · sec^{-1}/ V · m^{-1})	Leitfähigkeit (Ω^{-1} m^{-1})	Hallkonstante (m³/Amp sec)	Beweglichkeit (10^{-4} m · sec^{-1}/ V · m^{-1})
1	201	$2{,}23 \cdot 10^{-5}$	$5{,}63 \cdot 10^{2}$	126	$1{,}15 \cdot 10^{-4}$	$1{,}10 \cdot 10^{2}$	126
11	200	$4{,}46 \cdot 10^{-6}$	$2{,}24 \cdot 10^{3}$	100	$1{,}70 \cdot 10^{-5}$	$5{,}89 \cdot 10^{2}$	100
12	198	$3{,}30 \cdot 10^{-6}$	$2{,}95 \cdot 10^{3}$	97	$1{,}29 \cdot 10^{-4}$	$7{,}09 \cdot 10^{1}$	92
17	199	$7{,}25 \cdot 10^{-6}$	$9{,}79 \cdot 10^{2}$	71	$2{,}82 \cdot 10^{-5}$	$2{,}45 \cdot 10^{2}$	69
21	198	$1{,}66 \cdot 10^{-4}$	$1{,}35 \cdot 10^{2}$	224	$8{,}31 \cdot 10^{-4}$	$1{,}78 \cdot 10^{1}$	148
25	198	$8{,}91 \cdot 10^{-6}$	$1{,}91 \cdot 10^{3}$	170	$2{,}75 \cdot 10^{-4}$	$6{,}31 \cdot 10^{1}$	174
27	198	$6{,}03 \cdot 10^{-5}$	$3{,}16 \cdot 10^{2}$	191	$2{,}29 \cdot 10^{-4}$	$9{,}12 \cdot 10^{1}$	209

hungen wie die hier besprochenen bei der Erregung mit sichtbarem oder ultraviolettem Licht. Das gilt sowohl für die Gesetzmäßigkeiten, die die Elektronenkonzentration betreffen, wie für die Beweglichkeiten. Zum Teil ist das schon in älteren Arbeiten sichergestellt worden [43]. Neuerdings ist diese Frage wieder aufgegriffen worden. Weil die moderne Verstärkertechnik es möglich gemacht hat, die durch eine einzelne Korpuskel erzeugten lichtelektrischen Ströme zu messen, kann man Kristallzähler bauen, die wie die GEIGER-MÜLLERschen Zählrohre zum Nachweis radioaktiver Strahlungen geeignet sind. Darüber wurde vor kurzem in dieser Zeitschrift berichtet [45]. Im Zusammenhang mit der Untersuchung der Kristallzähler sind auch verschiedene Arbeiten ausgeführt worden, die sich unmittelbar mit dem Leitungsmechanismus befassen. Aus der Reihe von Veröffentlichungen sei besonders eine Arbeit von K. G. McKAY [46] über den Diamanten genannt, der bei Erregung eines Diamanten mit Kathodenstrahlen gleichzeitig freie Überschuß- und Defektelektronen erzeugen und aus Laufzeitmessungen direkt ihre Lebensdauer bestimmen konnte.

Die Bildung von freien Elektronenpaaren bei Belichtung ist sonst noch nicht unmittelbar nachgewiesen worden. Daß jedoch bei der lichtelektrischen Leitung ebenso wie bei der Dunkelleitung Überschuß- wie Defektleitung vorkommen, ist dagegen eine bekannte Tatsache. In den genannten Beispielen lag Überschußleitung vor im gefärbten Steinsalz, im ZnO, beim photographischen Prozeß und im Diamant, Defektleitung im Cu_2O. Im allgemeinen gilt die Regel, daß die Leitungsart bei der lichtelektrischen Leitung dieselbe ist wie bei der Dunkelleitung, und diese Regel ist bei allen genannten Beispielen erfüllt.

Mit diesen Bemerkungen über die lichtelektrische Leitung sei der Überblick über die Elektrizitätsleitung in Halbleitern abgeschlossen, obwohl die Erscheinungen der Fluoreszenz und Phosphoreszenz von Kristallen unmittelbar zur lichtelektrischen Leitung hinzugehören. — Das ganze Gebiet ist in den letzten 2 Jahrzehnten außerordentlich umfangreich geworden, so daß überall nur die Grundlagen besprochen werden konnten. Die zahlreichen technischen Anwendungsmöglichkeiten wurden gelegentlich gestreift. Sie sind teilweise, wie der Sperrschichtgleichrichter oder das Photoelement, bereits heute allgemein bekannt, werden aber in Zukunft noch eine sehr viel größere Rolle spielen, so als Widerstände mit nahezu beliebigen Leitfähigkeiten und Temperaturkoeffizienten, als Verstärker oder als ultrarotempfindliche Photozellen, um nur die wichtigsten Beispiele zu nennen. Neben dieser rein praktischen Bedeutung sind die Halbleiter aber auch von großem wissenschaftlichen Interesse, da ihre Untersuchung ein besonders weit reichendes Mittel zur Erforschung der Physik des festen Zustandes ist.

Literatur.

[22] SCHOTTKY, W.: Naturwiss. **26**, 843 (1938). — Z. Physik **113**, 367 (1939); **118**, 539 (1942). — SCHOTTKY, W., u. E. SPENKE: Wiss. Veröff. Siemens-Werken **18**, 225 (1939). — [23] NORDHEIM, L. W.: Z. Physik **78**, 434 (1932). — [24] HARTMANN, W., u. W. SCHOTTKY: Naturwiss. **24**, 558 (1936). — [25] SPENKE, E.: Z. Physik **126**, 67 (1949). — [26] SCHOTTKY, W., u. W. DEUTSCHMANN: Physik. Z. **30**, 839 (1929). — SCHMIDT, A.: Z. Physik **117**, 757 (1941). — [27] SCHWEICKERT, H.: Verh. dtsch. physik. Ges. (3) **20**, 99 (1939). Vgl. auch SCHOTTKY, W.: Physik. Z. **41**, 570 (1940). — [28] RYDER, E. J., and W. SHOCKLEY: Physic. Rev. **75**, 310 (1949). — [29] HAYNES, J. R., and W. SHOCKLEY: Physic. Rev. **75**, 691 (1949). [30] BARDEEN, J., and W. H. BRATTAIN: Physic. Rev. **74**, 230 (1948). — [31] BARDEEN, J., u. W. H. BRATTAIN: Physic. Rev. **75**, 1208 (1949). — [32] MOTT, N. F.: Proc. roy. Soc. Lond. **171**, 281 (1939). — [33] LEHOVEC, K.: Z. Naturforschg. **1**, 258 (1946); **2a**, 398 (1947). — Physic. Rev. **74**, 463 (1948). — [34] BECQUEREL, E.: C. R. Acad. Sci., Paris **9**, 561 (1839). — [35] GYULAI, Z.: Z. Physik **32**, 103 (1925). — [36] GUDDEN, B., u. R. W. POHL: Z. Physik **17**, 331 (1923). — [37] HILSCH, R., u. R. W. POHL: Z. Physik **108**, 55 (1937); **112**, 252 (1939). — POHL, R. W., u. F. STÖCKMANN: Ann. Physik (6) **1**, 275 (1947). — [38] WEST, W., and B. H. CARROLL: J. chem. Physics **15**, 429 (1947). — [39] HILSCH, R., u. R. W. POHL: Göttinger Nachr. **1930**, 176. — Z. Physik **64**, 606 (1930); **77**, 421 (1932). — [40] HAYNES, J. R.: In FONDA-SEITZ, Luminescent Materials, S. 430. New York: John Wiley & Sons 1947. — [41] PICK, H.: Ann. Physik (6) **3**, 255 (1948). — [42] ENGELHARD, E.: Ann. Physik (5) **17**, 501 (1933). — [43] LENZ, H.: Physik. Z. **25**, 435 (1924). — Ann. Physik (4) **77**, 449 (1925); **82**, 775 (1927); **83**, 941 (1927). — [44] KLICK, C. C.: Diss. Pittsburg (USA.) 1949. — KLICK, C. C., and R. J. MAURER: Physic. Rev. **76**, 179 (1949). — [45] STÖCKMANN, F.: Naturwiss. **36**, 82 (1949). — [46] McKAY, K. G.: Physic. Rev. **74**, 1606 (1948).

Außer den mit speziellen Arbeiten zitierten Autoren müssen noch namentlich erwähnt werden: H. A. BETHE und F. SEITZ, die durch ihre Veröffentlichungen — meist in der Phsy. Review und dem Journal of Chemical Physics, SEITZ außerdem durch sein Buch „Modern Theory of Solids" (New York, Mac Graw Hill 1940) — erhebliche Beiträge zu den hier behandelten Problemen geleistet haben. Ausführlichere Darstellungen dieses Gebietes findet man in dem Buch „Electronic Processes in Ionic Crystals" von N. F. Mott und R. W. Gurney (Oxford, Clarendon Press 1940) und in einem Aufsatz von W. Meyer [Z. Elektrochem. **50**, 274 (1944)], der sich durch besonders reichhaltige Literaturangaben auszeichnet.

Göttingen, Erstes Physikalisches Institut.

Eingegangen am 7. Oktober 1949.

Kurze Originalmitteilungen.

Kernquadrupolfrequenzen in festem Dichloräthylen.

In etwa 50 g festem, polykristallinen Trans-Dichloräthylen, das sich in der Schwingspule eines Pendelrückkopplungsoszillators[1]) befand, wurden zwei Resonanzlinien bei $\nu = (35{,}40 \pm 0{,}01)$ MHz und bei $\nu = (27{,}96 \pm 0{,}01)$ MHz beobachtet. Zur Ausmessung ihrer Linienform auf einem BRAUNschen Rohr wurde der Oszillator synchron mit der Zeitablenkung mit 50 Hz frequenzmoduliert. Die Halbwertsbreite der Linien betrug bei etwa 90° K 10 kHz. Eine Sättigung des Effektes ließ sich mit dem maximal verwendeten Hochfrequenzfeld von etwa 0,2 Oe noch nicht erreichen; daraus läßt sich auf eine Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 kleiner als 0,3 sec schließen.

Die Resonanzlinien, deren Intensitätsverhältnis im Einklang mit der Häufigkeit der Chlorisotope steht, können als Quadrupolfrequenzen der beiden Chlorkerne Cl^{35} und Cl^{37} im inhomogenen elektrischen Feld der Molekelelektronenhülle, das am Ort der Chlorkerne im wesentlichen durch die homöopolare C—Cl-Bindung bestimmt ist, gedeutet werden. Dabei wird zunächst der Vektorgradient des Feldes als rotationssymmetrisch um die C—Cl-Kernverbindungslinie angesehen.

Während sich bisher Kernquadrupolmomente in der Spektroskopie nur durch Überlagerungseffekte in der Hyperfeinstruktur von Atom- und Molekelrotationslinien bemerkbar machten, erfolgen die hier beschriebenen Übergänge zwischen Termen, deren Energie *nur* durch die Wechselwirkung des Kernquadrupols mit dem Feld der Elektronenhülle bestimmt ist[2]). Ein Kern mit der Drehimpulsquantenzahl I und dem elektrischen Quadrupolmoment $e \cdot Q$ hat in einem um die z-Achse rotationssymmetrischen inhomogenen elektrischen Feld die Energieeigenwerte[3])

$$E_{m_I} = \frac{e \cdot Q \cdot \varphi_{zz} [3 m_I^2 - I(I+1)]}{4 I (2I-1)}.$$

In der Gleichung bedeuten m_I die Drehimpulskomponente in Richtung der z-Achse und φ_{zz} die zweite Ableitung des elektrischen Potentials am Kernort. Die beiden Terme mit $\pm m_I$ fallen zusammen. In einem magnetischen Wechselfeld senkrecht zur Symmetrieachse, im vorliegenden Falle das Oszillatorspulenfeld, erfolgen durch seine Wechselwirkung mit dem magnetischen Kernmoment Übergänge zwischen den Termen nach der Auswahlregel $\Delta m_I = \pm 1$[4]).

Im vorliegenden Falle der Chlorisotope Cl^{35} und Cl^{37}, die beide den Kernspin $I = 3/2$ haben, ist demnach Resonanz zu erwarten für die Frequenz

$$\nu = e \cdot Q \cdot \varphi_{zz}/2h.$$

Da nun die Quadrupolmomente beider Chlorkerne verschieden sind[5]), erhält man zwei Resonanzfrequenzen, deren Verhältnis sich mit sehr großer experimenteller Genauigkeit bestimmen läßt zu

$$\nu_{35}/\nu_{37} = 1{,}2661 \pm 0{,}0002.$$

Unter der Annahme, daß das Feld der Hülle am Kernort beider Chlorisotope das gleiche ist, ist dieser Wert gleich dem Verhältnis ihrer Kernquadrupolmomente[6]).

Ein Vergleich mit den sehr genauen Messungen von DAVIS und ZABEL[7]) an Chloratomen nach der Atomstrahlresonanzmethode zeigt, daß das Verhältnis ihrer b'-Faktoren

$$b'_{35}/b'_{37} = 1{,}280 \pm 0{,}003,$$

welches unter obiger Annahme gleicher Hüllenfelder auch gleich dem Verhältnis der Chlorkernquadrupolmomente ist, nicht mit unserem Frequenzverhältnis innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt.

Zur Unterscheidung der Quadrupolfrequenzen von Störeffekten wurde durch ein zusätzliches Magnetfeld bis zu einigen Hundert Oerstedt die Entartung in $\pm m_I$ aufgehoben. Dies führt infolge der polykristallinen Struktur der Substanz zu einer Verbreiterung der Linien, bis sie im Verstärkerrauschen verschwinden.

Die in der Literatur als Quadrupolkopplungsfrequenzen bezeichneten Werte

$$e \cdot Q_{35} \cdot \varphi_{zz}/h = (70{,}80 \pm 0{,}02)\ \text{MHz}$$

und

$$e \cdot Q_{37} \cdot \varphi_{zz}/h = (55{,}92 \pm 0{,}02)\ \text{MHz}$$

stimmen mit den aus der Rotationslinienstruktur entnommenen Werten anderer die C—Cl-Bindung enthaltenden Molekeln innerhalb der dort beobachteten Schwankungen[8]) überein.

Weitere Untersuchungen an Kernen mit größerem Kernspin zur Prüfung der Frequenzverhältnisse sowie an Ionenkristallen sind im Gange. Eine ausführliche Veröffentlichung wird in der Z. Physik erscheinen.

Zweites Physikalisches Institut der Universität Göttingen.

HANS-GEORG DEHMELT und HUBERT KRÜGER.

Eingegangen am 24. November 1949.

[1]) Ein ähnliches Verfahren zur Beobachtung kernparamagnetischer Resonanzlinien wurde von A. ROBERTS, Rev. Scient. Instr. 18, 845 (1947) angegeben.

[2]) Bei den „Nullfeldübergängen" in den Molekelstrahlresonanzversuchen an Na-Halogeniden von W. A. NIERENBERG u. N. F. RAMSEY: Phys. Rev. 72, 1075 (1947) liegen ähnliche Verhältnisse vor.

[3]) Dies gilt in erster Näherung auch bei einer Abweichung von der Rotationssymmetrie.

[4]) Verwendet man eine polykristalline Substanz, so wirkt nur die zur örtlichen Symmetrieachse senkrechte Komponente des Hochfrequenzfeldes.

[5]) GORDY, W., J. W. SIMMONS u. A. G. SMITH: Phys. Rev. 72, 344 (1947).

[6]) Dies gilt auch exakt im Falle nichtrotationssymmetrischer Felder.

[7]) DAVIS, L., u. C. W. ZABEL: Phys. Rev. 74, 1211 (1948).

[8]) GORDY, W., J. W. SIMMONS u. A. G. SMITH: Phys. Rev. 74, 234 (1948), geben z. B. für das CH_3Cl-Molekül hierfür die Werte −75,13 MHz und −59,03 MHz an. Als Quadratrupolverhältnis erhalten sie 1,273 ± 0,01. (Über das Vorzeichen der Kopplungsfrequenzen können wir keine Aussagen machen.)

Zur Theorie der Kohlenwasserstoffverbrennung.

Nach dem in zwei Arbeiten beschriebenen Verfahren[1]), für die Berechnung von Verbrennungsgeschwindigkeiten in brennbaren Gasgemischen, läßt sich auch die Kohlenwasserstoffverbrennung behandeln[2]). In der Formel für die Verbrennungsgeschwindigkeit u_l stehen als Faktoren neben Konstanten und Parametern, welche durch die Art und die Bedingungen der Reaktion bestimmt sind, ein mit der Gemischzusammensetzung schnell veränderlicher Faktor $e^{-\frac{E}{2kT_r}}$ und ein davon viel weniger abhängiger Faktor. E ist die Aktivierungsenergie der Reaktion, T_r die Temperatur im Verbrannten, die von der Gemischzusammensetzung abhängt.

Für einen Kohlenwasserstoff $C_\alpha H_\beta$ ist das stöchiometrische Mischungsverhältnis σ_s für Verbrennung in Luft gegeben durch:

$$\sigma_s = \frac{1}{1 + \left(\alpha + \frac{\beta}{4}\right) \cdot 4{,}76};$$

allgemein ist σ das Verhältnis des Brennstoffpartialdruckes im Unverbrannten zum Gesamtdruck. Mit der Bezeichnung $\varepsilon = \frac{\sigma}{\sigma_s}$ wird für Luftüberschuß: $T_r = T_l + a\varepsilon$, mit $a \approx \frac{Q'\sigma_s}{10}$; T_l = Temperatur im Unverbrannten; Q' = Reaktionswärme je Mol Brennstoff in cal. Für Paraffinkohlenwasserstoffe, Zykloparaffine, Olefine ist $Q'\sigma_s$ von der Art des Kohlenwasserstoffs nur wenig abhängig. Bei Brennstoffüberschuß tritt $\delta = \frac{1 - \varepsilon\sigma_s}{1 - \sigma_s}$ an die Stelle von ε.

Mit abnehmendem ε wird u_l kleiner, und es wird schließlich ein Grenzwert $\bar{u}$ von u_l erreicht, bei dem die Verbrennung nicht mehr gezündet werden kann (untere Zündgrenze, $\varepsilon = \varepsilon_u$). Bei gleichbleibenden Bedingungen und störungsfreiem Gasgemisch ist $\bar{u}$ für die verschiedenen Kohlenwasserstoffe im wesentlichen durch die thermischen Eigenschaften der Luft bestimmt, also eine größenordnungsmäßig einigermaßen definierte Größe. Wegen der schnellen Veränderlichkeit des Faktors $e^{-\frac{E}{2kT_r}}$ ist daher theoretisch T_r und ε_u recht genau konstant für die untere Zündgrenze. Eine entsprechende Überlegung für die obere Zündgrenze zeigt, daß dort, außer für Äthylen, die Größe δ als gut konstant zu erwarten ist. Außerdem muß theoretisch $Q'\sigma$ an der unteren Zündgrenze praktisch konstant sein; an der oberen Zündgrenze zeigt sich $\frac{Q'\sigma_s}{(1 - \sigma_s)\,\delta}$ einigermaßen konstant.

Diese Regeln stimmen sehr gut mit der Erfahrung überein, es gelingt sogar, ε_u theoretisch zu berechnen (in der Tabelle unter ε_u mit der Bezeichnung berechnet angegeben). Für die Berechnung von δ_o reichen die Näherungsformeln vorerst nicht aus[3]), aber den theoretischen Schluß, daß δ_o konstant sein muß, bestätigt die Erfahrung. Das aus den beobachteten σ_o berechnete δ_o ist in der Tabelle angegeben.

Tabelle 1.

Verbindung	α	β	ε_u beobachtet	ε_u berechnet	σ_o beobachtet	δ_o, aus σ_o berechnet
Methan	1	4	0,53	0,63	0,1500	0,94
Aethan	2	6	0,57	0,59	0,1245	0,93
Propan	3	8	0,58	0,58	0,0950	0,94
Butan	4	10	0,59	0,57	0,0841	0,95
Pentan	5	12	0,55	0,56	0,0780	0,95
Hexan	6	14	0,58	0,56	0,0690	0,95
Heptan	7	16	0,53	0,56	0,0600	0,96
Octan	8	18	0,57	0,55	—	—
Nonan	9	20	0,56	0,55	—	—
Decan	10	22	0,50	0,55	—	—
Cyclopropan	3	6	0,53	0,57	0,1040	0,94
Cyclohexan	6	12	0,58	0,56	0,0835	0,94
Aethylen	2	4	0,42	0,55	0,2860	0,76
Propen	3	6	0,45	0,55	0,1110	0,93
Buten	4	8	0,50	0,55	0,0900	0,94

Die Regel für die Konstanz von $Q'\sigma$ an der unteren Zündgrenze war schon empirisch bekannt, die übrigen Regeln nicht; in der Literatur werden σ_u und σ_o angegeben, die keineswegs konstant sind. Die Regeln gelten auch für andere Verbindungen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

Institut für Theoretische Physik der Universität Mainz.

KARL BECHERT.

Eingegangen am 22. Oktober 1949.

[1]) Z. Naturforschg. 3a, 584 (1948) (SOMMERFELD-Festschrift). — Ann. Phys. (6) 4, 191 (1949).

[2]) Die ausführliche Darstellung wird in den Annalen der Physik erscheinen.

[3]) Der Wert von δ an der oberen Zündgrenze ist mit δ_o bezeichnet.

Neue Phasen vom MnP (B 31)-Typ.

Es ist bekannt, daß der bei binären Legierungen zwischen T-Metallen (Übergangsmetallen) und B-Metallen (Nebengruppenmetallen) im Bereich T_2B bis TB vorkommende NiAs-(B8)-Typ häufig von Phasen benachbart ist, die eine geringere Symmetrie besitzen und deren Struktur wegen des Linienreichtums der DEBYE-Aufnahmen bisher noch nicht aufgeklärt worden war. Im System Palladium-Zinn wurde nun die Struktur der Phase PdSn auf Grund von Drehkristallaufnahmen als MnP-(B31)-Typ erkannt[1]). Damit war zum ersten Mal gezeigt, daß dieser Typ[2]) auch mit B-Metallen bestehen kann, die nicht aus der fünften Nebengruppe stammen. Es lag daher nahe, auch in weiteren, chemisch verwandten Systemen nach diesem Typ, der als orthorhombisch verzerrter B8-Typ anzusprechen ist, zu suchen. Aus Pulveraufnahmen konnten die folgenden Phasen als zum B31-Typ

gehörig erkannt werden (Gitterkonstanten auf $\pm$ 0,001 bis 0,005 genau, Parameter auf $\pm$ 0,001 bis 0,003 genau):

Phase	a/kX	b/kX	c/kX	$x_{T\text{-Met.}}$	$y_{T\text{-Met.}}$	$x_{B\text{-Met.}}$	$y_{B\text{-Met.}}$
AuGa	6,384	6,254	3,414	0,184	0,010	0,590	0,195
PdSi	6,121	5,588	3,374	0,190	0,007	0,570	0,190
PtSi	5,920	5,584	3,596	0,195	0,010	0,590	0,195
NiGe	5,799	5,370	3,421	0,190	0,005	0,583	0,188
PdGe	6,246	5,770	3,474	0,188	0,005	0,575	0,190
IrGe	6,268	5,600	3,483	0,192	0,010	0,590	0,185
PtGe	6,076	5,721	3,694	0,195	0,010	0,590	0,195
RhSb	6,320	5,940	3,868	0,192	0,010	0,590	0,195

Im Verlauf dieser Untersuchungen konnten ferner die Strukturen folgender Phasen aus Pulveraufnahmen aufgeklärt werden:

Cu_3Au-($L\,1_2$)-Typ:
Ni_3Ge: $a = 3{,}56_{0\pm1}\,kX$.
Pt_3Sn: $a = 4{,}00_{0\pm8}\,kX$.

NiAs-(B8)-Typ:
Ni_2Si: $a = 3{,}797_6\,kX$, $c/a = 1{,}290$ [2]).
IrPb: $a = 3{,}98_{5\pm3}\,kX$, $c/a = 1{,}394$.
RhBi: $a = 4{,}07_{5\pm3}\,kX$, $c/a = 1{,}388$.

CsCl-(B2)-Typ [7]):
PdAl: $a = 3{,}03_{1\pm5}\,kX$ (Hochmodifikation über 900°).

Ni_2Al_3-($D\,5_{13}$)-Typ:
Pd_2Al_3: $a = 4{,}2_{1\pm1}\,kX$, $c/a = 1{,}22$.
Aus den Pulveraufnahmen konnte nicht eindeutig entschieden werden, ob das Achsenverhältnis überideal oder unterideal ist [4]).

CaF_2-($C\,1$)-Typ:
$CoSi_2$: $a = 5{,}35_{6\pm3}\,kX$.
$NiSi_2$: $a = 5{,}39_{5\pm3}\,kX$.

Ir_3Sn_7-Typ [5]) (O_h^9—Im3m, 12 Ir in (e) mit $x = 0{,}34_{2\pm3}$, 12 Sn in (d), 16 Sn in (f) mit $x = 0{,}15_{3\pm3}$):
Ir_3Ge_7: $a = 8{,}73_{5\pm1}\,kX$ mit $x_{Ir} = 0{,}34_{2\pm3}$, $x_{Ge} = 0{,}15_{6\pm2}$.
Pt_3In_7: $a = 9{,}41_{6\pm1}\,kX$ mit $x_{Pt} = 0{,}34_{2\pm3}$, $x_{In} = 0{,}15_{8\pm2}$.
Isotyp sind ferner [6]) Pt_3Ga_7 und Pd_3Ga_7.

Eine ausführliche Mitteilung erscheint in der Zeitschrift für Metallkunde.

Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart.

Hermann Pfisterer und Konrad Schubert.

Eingegangen am 12. Dezember 1949.

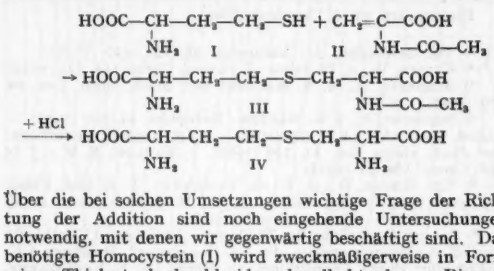
[1]) Nowotny, H., K. Schubert u. U. Dettinger: Z. Metallkunde 37, 137 (1946).
[2]) Fylking, K. E.: Ark. Kem. Mineral. Geol. B 11, Nr. 48 (1934); SB 3, 17, 263.
[3]) Osawa, A., u. M. Okamoto: Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. 27, 326 (1938/39). Die Autoren gaben die obigen Gitterkonstanten ohne Typenbezeichnung an. Der Intensitätsvergleich führte auf den NiAs-Typ.
[4]) Schubert, K.: Z. Metallkunde 38, 349 (1947).
[5]) Nial, O.: Inaug.-Diss. Stockholm 1945.
[6]) Hellner, E., u. F. Laves: Z. Naturforschg. 2a, 182 (1947).
[7]) Die Herstellung der Legierung verdanken wir Herrn Diplomchemiker R. Jauch.

Über eine neue Synthese von Cystathionin.

Im Verlaufe unserer Untersuchungen über Reaktionsfähigkeit und Synthese schwefelhaltiger Naturstoffe und Thioätherdicarbonsäuren ist uns nunmehr auch die Synthese des stoffwechselphysiologisch wichtigen Cystathionin auf einem Wege gelungen, den der eine von uns (Sch.) bereits mehrfach in Vorträgen angedeutet hat [1]). Im Cystathionin (IV), das eine unsymmetrische Thioäther-diaminodicarbonsäure darstellt, sind die C-Ketten von Cystein und Methionin gleichzeitig verankert. Diese Struktur sollte auch einem Thioäther zukommen, den Küster und Irion [2]) vor 20 Jahren unter den Einwirkungsprodukten von Natriumsulfid auf Wollekeratin aufgefunden haben.

Die neue Synthese benutzt die Additionsfreudigkeit der aus Brenztraubensäure leicht zugänglichen α-Acetylamino-acrylsäure (II) gegenüber Thiolen, die von uns vor einiger Zeit zur Synthese von Lanthionin [3]) und Cystein [4]) ausgewertet worden war. Wie beim Lanthioninaufbau, bei dem Cystein an α-Acetylamino-acrylsäure addiert wird, kann in wäßrigem Milieu gearbeitet werden.

Wir fanden nämlich, daß das Acrylsäurederivat in wäßriger Lösung auch Homocystein (I) anzulagern vermag. Die Cystathioninsynthese vollzieht sich daher auf folgendem Wege:



Über die bei solchen Umsetzungen wichtige Frage der Richtung der Addition sind noch eingehende Untersuchungen notwendig, mit denen wir gegenwärtig beschäftigt sind. Das benötigte Homocystein (I) wird zweckmäßigerweise in Form seines Thiolactonhydrochlorids gehandhabt, dessen Ring in schwach alkalischen Lösungen hydrolytisch aufgesprengt wird [5]).

An einem Versuchsbeispiel beschreiben wir die Synthese wie folgt: 1,2 g d,l-Homocysteinthiolactonhydrochlorid [6]) und 3 g α-Acetylamino-acrylsäure wurden in wäßriger Lösung bei p_H 7 bis 8 unter Luftausschluß 2 Std auf dem Wasserbad erwärmt (p_H-Einstellung durch Zugabe von 2n-NaOH). Am nächsten Tag verlief die Prüfung auf SH-Gruppen mit Nitroprussidnatrium (ohne KCN) negativ. Nach Zugabe etwa des gleichen Volumens conc. Salzsäure wurde mehrere Stunden unter Rückfluß gekocht (zur Hydrolyse der Monoacetylverbindung III) und die Salzsäure weitgehend durch Vakuumdestillation entfernt. Den Rückstand löste man in wenig Wasser, stellte mit verdünnter Natronlauge auf p_H 6 ein und fällte mit Äthanol. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 1,5 g. Seine Prüfung mit KCN-Nitroprussidnatrium zeigte nur Spuren von Homocystin an [7]). Zur Reinigung wurde das Rohprodukt in Wasser aufgeschlämmt, mit conc. Ammoniak bis zur Lösung versetzt und etwa 80 mg KCN zugegeben [8]). Nach 30 min säuerte man mit Eisessig an und fällte wiederum mit Äthanol. Die Ausbeute an reinem Cystathionin (weiße Kristallmasse) betrug dann 1,35 g = 78% d. Th. Aus Wasser kristallisierte das Produkt in kugeligen Kristallaggregaten. Es zeigte einen starken Ninhydrintest. Analyse:

$C_7H_{14}O_4N_2S$ (222,26) Ber. C 37,83 H 6,35 S 14,42%
Gef. C 37,56 H 6,69 S 14,41%

Da von d,l-Homocystein ausgegangen wurde und da das zweite asymmetrische C-Atom bei der Synthese erst gebildet wird, muß das synthetisierte, inaktive Cystathionin ein Gemisch von sämtlichen vier möglichen optischen Isomeren, von Cystathionin und Allocystathionin, darstellen [9]). Die Trennung von d,l-Cystathionin und d,l-Allocystathionin wird beispielsweise durch fraktionierte Kristallisation gelingen. Die Durchführung der Synthese mit l- bzw. d-Homocystein wird zu einem Gemisch aus l-Cystathionin und d-Allocystathionin bzw. d-Cystathionin und l-Allocystathionin führen. Wir versuchen die Synthese auch von der Cysteinseite her, indem etwa Cystein an Acrolein angelagert und das Reaktionsprodukt einer Cyanhydrinsynthese unterworfen wird.

Gegenüber den bisher bekannt gewordenen Synthesen von du Vigneaud und Mitarbeitern [10]) und von Stekol [11]), die beide auf einer Thiolkondensation mit schwierig zugänglichen Halogenverbindungen beruhen, zeichnet sich das nunmehr vorgelegte Verfahren durch eine leichte Zugänglichkeit der Reaktionspartner, einen glatten und übersichtlichen Verlauf der benutzten Additionsreaktion und sehr gute Ausbeuten aus. Hinzukommt außerdem, daß der Reaktionstyp in engem Zusammenhang steht mit experimentell begründeten Vorstellungen, die man sich über die Vermittlerrolle von Cystathionin bei dem im Organismus nachgewiesenen Übergang von Methionin in Cystein machte [12]). Neuerdings konnte Horowitz [13]) l-Cystathionin aus einem bestimmten Bakterienstamm (Neurospora) isolieren.

Mit der neuen Cystathioninsynthese hängen einige organisch-chemische, strukturchemische und biochemische Fragen zusammen, die in einer späteren ausführlichen Publikation dargestellt werden.

Herrn Professor Dr. J. STRÖDER sind wir für gewährte Gastfreundschaft und Unterstützung zu großem Dank verpflichtet.

Würzburg, Universitäts-Kinderklinik (Direktor: Prof. Dr. J. STRÖDER).

ALFONS SCHÖBERL und ANNEMARIE WAGNER.

Eingegangen am 7. Dezember 1949.

[1]) Vgl. SCHÖBERL, A.: Naturwiss. **36**, 121, 149 (1949).
[2]) KÜSTER, W., u. W. IRION: Z. physiol. Chem. **184**, 225 (1929).
[3]) SCHÖBERL, A., u. A. WAGNER: Ber. dtsch. chem. Ges. **80**, 379 (1947).
[4]) SCHÖBERL, A., u. A. WAGNER: Naturwiss. **34**, 189 (1947). — Angew. Chem. Abt. A **60**, 307 (1948). — Vgl. auch H. BEHRINGER: Ber. dtsch. chem. Ges. **81**, 326 (1948). — FARLOW, M. W.: J. of biol. Chem. **176**, 71 (1948).
[5]) Vgl. RIEGEL, B., u. V. DU VIGNEAUD: J. of biol. Chem. **112**, 149 (1935). — DU VIGNEAUD, V., W. J. PATTERSON u. M. HUNT: J. of biol. Chem. **126**, 217 (1938).
[6]) Das zur Darstellung des Thiolactons benötigte d,l-Methionin überließ dankenswerterweise die Fa. Chemiewerk Homburg A.G. in Frankfurt durch Vermittlung von Herrn Dr. E. KOHLSTAEDT.
[7]) Eine stärkere Verunreinigung mit Homocystin läßt sich glatt auf dem Papierchromatogramm nachweisen. Cystathionin wandert etwas langsamer als jenes (85%iges wäßriges Phenol als Entwicklungslösung).
[8]) Vgl. SCHÖBERL, A.: Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 970 (1943).
[9]) Bezüglich der Bezeichnung der optischen Isomeren vgl. W. P. ANSLOW jr., S. SIMMONDS u. V. DU VIGNEAUD: J. of biol. Chem. **166**, 35 (1946).
[10]) BROWN, G. B., u. V. DU VIGNEAUD: J. of biol. Chem. **137**, 611 (1941). — ANSLOW, W. P. jr., S. SIMMONDS u. V. DU VIGNEAUD: J. of biol. Chem. **166**, 35 (1946).
[11]) STEKOL, J. A.: J. of biol. Chem. **173**, 153 (1947).
[12]) Vgl. BRAND, E., R. J. BLOCK, B. KASSELL u. G. F. CAHILL: Proc. Soc. exper. Biol. a. Med. **35**, 501 (1936). — DU VIGNEAUD, V., G. B. BROWN u. J. B. CHANDLER: J. of biol. Chem. **143**, 59 (1942). — BINKLEY, F., W. P. ANSLOW jr. u. V. DU VIGNEAUD: J. of biol. Chem. **144**, 507 (1942). — BINKLEY, F.: J. of biol. Chem. **155**, 39 (1944). — FROMAGEOT, C.: Advances Enzymology **7**, 369 (1947).
[13]) HOROWITZ, N. H.: J. of biol. Chem. **171**, 255 (1947).

Der Einfluß von Wuchsstoff auf die Blütenbildung der Gurke.

DOSTÁL und HOŠEK[1]) konnten beim Hexenkraut *(Circaea)* durch Wuchsstoffbehandlung aus Knospenanlagen, die sich sonst zu Blütenknospen entwickelt hätten, Laubknospen werden lassen. Über Ähnliches berichten BONNER und THURLOW[2]) sowie HARDER und VAN SENDEN[3]). Da dadurch die Frage: Wuchsstoff—Blühstoff, die schon vor mehr als 10 Jahren diskutiert wurde[4]), [5]), wieder aktueller zu werden beginnt, sollen kurz unsere darüber an Gurkenkeimpflanzen gemachten Beobachtungen mitgeteilt werden.

Wir hatten feststellen können, daß durch eine Behandlung von Topfpflanzen der Gurke *(Cucumis sativus L.*, Rasse „DelikateB"[4]) mit Wuchsstoffen, besonders α-Naphthylessigsäure, die Zahl der ♀ Blüten in den Achseln der ersten 7 Blätter stark erhöht werden kann (z. B. bei einem Versuch mit 5 Pflanzen von 3 auf 28). Außerdem wird, was im Zusammenhang mit der oben genannten Frage interessiert, die Gesamtzahl der Blüten herabgesetzt und die Seitensproßbildung gefördert[6]), [7]) (Tabelle 1).

Tabelle 1.

	1. Blatt entspreitet		2. Blatt entspreitet	
	Blüten	Seitensprosse	Blüten	Seitensprosse
Stielstumpf mit 0,1% NE-Paste behandelt	96	5	81	13
Stielstumpf unbehandelt . .	129	3	131	3

NE = α-Naphthylessigsäure.

Wenn man an etwa $2^1/_2$ Wochen alten Topfpflanzen die Spreite des ersten Blattes abschneidet, dann entstehen, wie ein Schüler des einen von uns (L.) A. WEHNER[8]) schon 1938 festgestellt hat, in den Achseln der Kotyledonen nur Blütenknospen. Wir haben in diesem Sommer Versuche durchgeführt, bei denen wir den Stielstumpf mit Wuchsstoffpaste behandelten. Das Ergebnis war, daß die Kotyledonaren vielfach zu Laubknospen wurden (Tabelle 2). Auch hier erwies sich die α-Naphthylessigsäure am wirksamsten.

Nach Entfernung der Plumula junger Keimpflanzen entstehen in den Achseln der Kotyledonen immer nur Laubsprosse[8]). Wenn man das Epikotyl entfernt, nachdem schon Blütenknospenanlagen in den Achseln der Kotyledonen entstanden sind, schlagen die sich weiter entwickelnden Knospen meist um: ihre Kelchzipfel, die sonst blaßgrün gefärbt sind, werden dunkelgrün, verlängern und verbreitern sich und erhalten dadurch ein laubblattartiges Aussehen. Da auch die Kotyledonen als die allein übrig gebliebenen Blätter sich sehr stark vergrößerten, eine dunkelgrüne Farbe annahmen und offenbar Assimilate und Wuchsstoff im Überschuß erzeugten, so ist im Hinblick auf die obigen Versuche anzunehmen, daß der Umschlag der Blütenknospen auf eine gesteigerte Wuchsstoffzufuhr zurückzuführen ist.

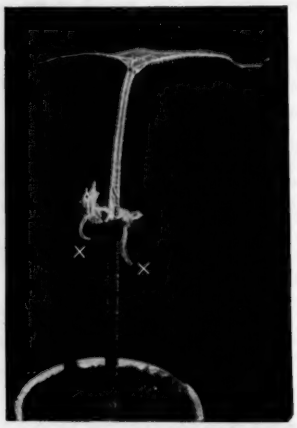


Fig. 1. Gurkenkeimling, bei dem nach Entstehung von Blütenanlagen in den Achseln der Kotyledonen diese sowie das ganze Epikotyl bis auf das Primärblatt entfernt und von letzterem die eine Spreitenhälfte bis zur Mittelrippe abgeschnitten worden waren. An den beiden Blütenknospen in den Achseln der entfernten Kotyledonen sind die Kelchblätter (×) stark verlängert und vergrünt als Folge des verstärkten Zuflusses von Wuchsstoff.

Dann mußte aber auch jedes andere Blatt, wenn man es allein am Sproß läßt, dieselbe Wirkung ausüben können. In der Tat wurden auch Vergrünungen der Blüten an Keimpflanzen beobachtet, bei denen man nach der Bildung von Blütenanlagen in den Achseln der Kotyledonen diese selbst und das gesamte Epikotyl bis auf das Primärblatt entfernt hatte. Bei einer Reihe von Versuchen ließen wir nur eine Längshälfte des Primärblattes (einschließlich Mittelrippe) stehen, um zu sehen, ob dann die Blüten auf der Seite der entfernten Blatthälfte keinen Umschlag zeigten. Wie man aus Fig. 1 ersieht, hatte das aber keinen Einfluß. Daß Seitensprosse, deren Bildung durch Entspitzung des jungen Haupttriebs gefördert wird, mehr ♀ Blüten hervorbringen als der Hauptsproß, dürfte wohl auch mit der stärkeren Wuchsstoffzufuhr zusammenhängen.

Tabelle 2.

Stielstumpf des 1. Blattes	Es wurden gebildet von	
	10 Achseln des Kotyledos 1 in	10 Achseln des Kotyledos 2 in
0,1% NE-Paste	2:♂ Blütenknospen 8:Laubknospen 1:?	1:♂ Blütenknospen 8:Laubknospen 1:? 2:keine Knospen
0,1% IE-Paste	3:♂ Blütenknospen 3:Laubknospen 1:? 2:keine Knospen	4:♂ Blütenknospen 2:Laubknospen 1:? 4:keine Knospen
0,1% POE-Paste	6:♂ Blütenknospen 2:Laubknospen 3:keine Knospen	6:♂ Blütenknospen 1:Laubknospen 3:keine Knospen
ohne Paste	10:♂ Blütenknospen	10:♂ Blütenknospen

NE = α-Naphthylessigsäure.; IE = β-Indolylessigsäure; POE = 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure; ? = Knospen zu klein, um bestimmt werden zu können.

Es hat sich also gezeigt, daß bei der Gurke axilläre Sproßanlagen durch gesteigerten Wuchsstoffzufluß zu ♀ Blütenknospen oder Laubknospen sich entwickeln können, während sie sonst zu ♂ Blütenknospen geworden wären. Danach scheinen die ♀ Blüten bezüglich ihrer Determinierungsbedingungen mehr zu den Laubsprossen hinzuneigen als die ♂ Blüten. Ob aber das Entstehen von ♂ Blüten, ♀ Blüten oder Laubsprossen eine bloße Wuchsstoffdosierungsfrage ist oder ob man den Wuchsstoff als Antagonisten des Blühstoffes aufzufassen hat, bleibt offen.

Die Versuche werden fortgesetzt, auch unter Verwendung von 2,3,5-Trijodbenzoesäure, mit der man die umgekehrte Wirkung wie mit der α-Naphthylessigsäure, nämlich verstärkte Blütenbildung, erzielt hat (bei Tomate[9]) und Soja[10]).

Limburg a. d. Lahn, Biologisches Forschungsinstitut.

F. Laibach und F. J. Kribben.

Eingegangen am 23. November 1949.

[1]) Dostál, R., u. M. Hošek: Flora (Jena) **131**, 263 (1937).
[2]) Bonner, J., u. J. Thurlow: Bot. Gaz. **101**, 613 (1949).
[3]) Harder, R., u H. van Senden: Naturwiss. **36**, 348 (1949).
[4]) Cajlachjan, M. H.: Hormonal theory of plant development. Moscow 1937.
[5]) Cholodny, N. G.: Herb. Revs. **7**, 232 (1939).
[6]) Laibach, F., u. F. J. Kribben: Ber. dtsch. bot. Ges. **62**, 53 (1950).
[7]) Laibach, F., u. F. J. Kribben: Beitr. Biol. Pflanz. **28**, 64 (1950).
[8]) Unveröffentlicht. Die Versuche konnten wegen Ausbruch des Krieges nicht zu Ende geführt werden.
[9]) Zimmerman, P. W., u. A. E. Hitchcock: Contr. Boyce Thompson Inst. **12**, 491 (1942).
[10]) Galston, A. W.: Amer. J. Bot. **34**, 356 (1947).

Der Gigascharakter der Kulturpflanzen als Ursache für die schlechten Leistungen künstlich polyploid gemachter Nutzpflanzen.

Zahlreiche unserer Kulturpflanzen sind polyploid, d. h., sie sind durch Verdoppelung oder Vervielfachung des Chromosomensatzes aus Formen mit niedrigerer Chromosomenzahl hervorgegangen. Aus einer Reihe von Anhaltspunkten ist nun von verschiedenen Autoren geschlossen worden, daß bei diesen Formen die Polyploidie zu Leistungssteigerungen geführt hat, die diese Arten erst zu wertvollen Nutzpflanzen gemacht haben.

Die Entdeckung der hohen Wirksamkeit des Colchicins für die Verdoppelung der Chromosomenzahl in der Pflanze ließ demgemäß zunächst erhoffen, daß es nun möglich sein werde, durch Herstellung von polyploiden Rassen insbesondere von denjenigen unserer Kulturpflanzen, die noch nicht polyploid sind, schnell neue Zuchtsorten mit wesentlich erhöhten Leistungen zu erhalten. Diese Erwartung ist bisher in keiner Weise erfüllt worden. Die künstlich gewonnenen polyploiden Stämme unserer Nutzpflanzen sind auch dann, wenn diese nicht polyploid sind, in ihren Leistungen den diploiden Ausgangsformen in der Regel nicht überlegen, häufig sogar beträchtlich unterlegen.

Unter diesen Umständen ist naturgemäß bereits wiederholt die Frage nach den Ursachen aufgetaucht, die der Tatsache zugrunde liegen, daß die alten polyploiden Kulturpflanzen besonders hochwertig sind, während Kulturpflanzen, die neu polyploid gemacht worden sind, erheblichen Leistungsabfall zeigen.

Eine Erklärung für dieses unterschiedliche Verhalten ergab die vergleichende Untersuchung zahlreicher Wildformen und der von ihnen abgeleiteten Kulturpflanzen. Obwohl nur solche Fälle analysiert wurden, in denen Wildpflanze und Kulturform die gleiche Chromosomenzahl besaßen, zeigten die Kulturformen zahlreiche typische Merkmale von Gigaswuchs, wie er sonst als charakteristisch für polyploide Pflanzen angesehen wird: Blätter und Blüten, Früchte und Samen sind bei den Kulturformen vergrößert, ihre Organe sind in der Regel breiter, fleischiger und häufig dunkler gefärbt als bei der wilden Urform. Ein solcher „Gigaswuchs" ist uns an sich erstmalig bei den Polyploiden bekannt geworden, und da er bei diesen durch die Vergrößerung des Zellvolumens bedingt ist, wurde auch bei einer Anzahl von Kulturpflanzen und bei den dazugehörigen Wildarten die Zellgröße untersucht. Das Ergebnis war sehr aufschlußreich: alle untersuchten Kulturpflanzen besitzen ganz erheblich größere Zellen als die entsprechenden wilden Ausgangsformen, und zwar scheint die Zellvergrößerung, die für den Übergang von der Wildform zur Kulturpflanze charakteristisch ist, in der Regel mindestens ebenso groß zu sein, wie diejenige, die durch die Verdoppelung der Chromosomenzahl hervorgerufen wird (s. Fig. 1 und 2).

Es scheint demnach, daß wir alle Kulturpflanzen als Gigasformen ansehen dürfen. Die Vergrößerung des Zellvolumens und die damit eng verknüpfte Entstehung von Gigaseigenschaften: Vergrößerung der Organe, Zunahme des

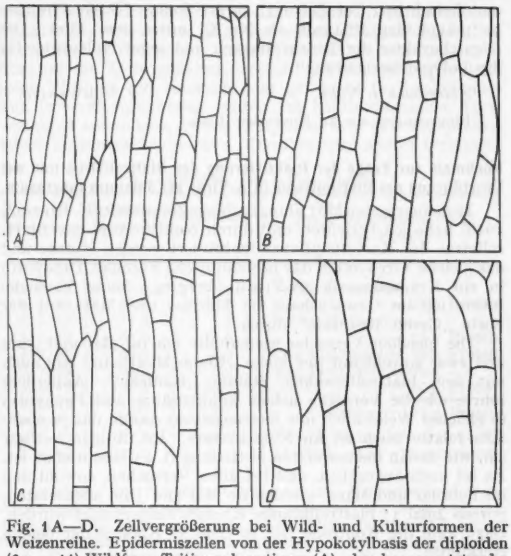


Fig. 1 A—D. Zellvergrößerung bei Wild- und Kulturformen der Weizenreihe. Epidermiszellen von der Hypokotylbasis der diploiden ($2n = 14$) Wildform Triticum boeoticum (A), der daraus entstandenen diploiden ($2n = 14$) Kulturform T. monococcum (B), der tetraploiden ($2n = 28$) Wildform T. dicoccoides (C) und der aus ihr hervorgegangenen tetraploiden ($2n = 28$) Kulturform T. dicoccum (D). Die Figur zeigt, daß bei dem Übergang von der Wildpflanze zur Kulturform (A zu B und C zu D) etwa die gleiche Zellvergrößerung eintritt wie bei der Verdoppelung der Chromosomenzahl (A zu C und B zu D). Vergrößerung 150mal.

Wassergehaltes und damit Erhöhung der Zartheit, Verlängerung der Entwicklungszeit und dadurch Steigerung der Erträge usw. kann als der entscheidende und charakteristische — weil bei allen Arten in gleicher Weise vorhandene — Schritt

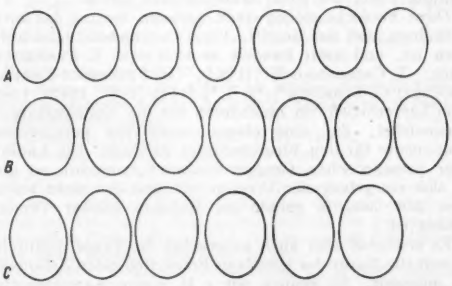


Fig. 2 A—C. Umrisse von Pollenkörnern: A der diploiden Wildart Hederich (Raphanus raphanistrum, $2n = 18$); B der davon abgeleiteten diploiden Kulturform Rettich (Raphanus sativus L. var. major Voss, $2n = 18$); C der aus B durch Colchicinbehandlung erhaltenen tetraploiden ($2n = 36$) Form. Vergrößerung 150mal.

von der Wildart zur Kulturform angesehen werden. Dieser Schritt kann sowohl über die Polyploide, also durch Verdoppelung oder Vervielfachung der gesamten Erbmasse, wie auch auf anderen Wegen, wahrscheinlich durch Gen-, vielleicht auch durch Plasmonmutation erfolgen.

Wenn alle, auch die nicht polyploiden Kulturpflanzen Gigasformen sind, so muß ein Polyploidmachen dieser Pflanzen zu einer erheblichen Verstärkung des Gigascharakters führen. Mit dieser nochmaligen Steigerung der Gigaseigenschaften aber läßt, wie wir aus der experimentellen Polyploidieforschung wissen, die Leistungsfähigkeit der Pflanzen rasch nach.

Wir dürfen demnach den Gigascharakter unserer Nutzpflanzen als die entscheidende Ursache dafür ansehen, daß durch künstliche Polyploidisierung wesentliche Leistungssteigerungen bei unseren Kulturpflanzen nicht mehr zu erreichen sind, ja daß im Gegenteil häufig die Produktionskraft der Pflanze nachläßt. Eine eingehende Darstellung der hier kurz behandelten Fragen erscheint demnächst in der Zeitschrift „Der Züchter" in der Reihe: Untersuchungen an polyploiden Pflanzen als Nr. XI unter dem Titel „Der Gigascharakter der Kulturpflanzen und seine Bedeutung für die Polyploidiezüchtung".

Aldersbach i. Ndby. F. SCHWANITZ.

Eingegangen am 21. November 1949.

Nochmals zur Frage der Inaktivierung des Blattrollvirus und der Überführung des Blattrollvirus in A-Virus bei Solanum tuberosum.

In meiner ersten Mitteilung in dieser Zeitschrift (K. RIPPEL[1]) 1949) habe ich berichtet, daß durch Nukleinsäure das Blattrollvirus der Kartoffelpflanze inaktiviert werden konnte und das gleiche Virus durch das proteolytische Ferment Papayotin in ein Kräuselmosaik (A-Virus) überging. Diese Versuche führte ich im Gewächshaus im Februar und März mit der Sorte „Green Mountain" durch.

Die gleichen Versuche wiederholte ich im Mai und Juni und zwar sowohl mit der Sorte „Green Mountain" wie auch mit dem blattrollkranken Stamm „Kameke". Außerdem führte ich die Versuche neben Nukleinsäure und Papayotin in gleicher Weise auch mit Hefeautolysat durch, das ja ebenfalls relativ reich ist an Nukleinsäure. Im übrigen verfuhr ich, wie das in meiner ersten Mitteilung (l. c.) beschrieben ist. Es sei noch angegeben, daß bei allen Versuchen, sowohl den im Februar und März, wie den im Mai und Juni angesetzten, jeweils 2mal 15 blattrollkranke Knollen ausgepflanzt wurden. Dazu kam die Kontrolle mit je 1mal 15 Knollen der beiden Herkünfte.

Diese letzteren, im Mai und Juni, also 3 Monate später ausgepflanzten Knollen, ergaben in den sich entwickelnden Pflanzen ein gänzlich anderes Bild. Die mit Nukleinsäure sowie die mit Hefeautolysat behandelte Sorte „Green Mountain" entwickelte sich zunächst gesund, zeigte aber noch vor der Blüte eine schwache Rollung der Blätter. Die „Kameke" dagegen zeigte neben der Kontrolle keinerlei Unterschiede, sie war total rollkrank.

Die Behandlung mit Papayotin blieb bei der „Kameke" ebenfalls ohne jeden Erfolg. Alle sich entwickelnden Pflanzen waren rollkrank. Die „Green Mountain" unterschied sich auch hier von der „Kameke", indem etwa $^2/_3$ der Pflanzen rollkrank blieb, der Rest Kräuselmosaik zeigte.

Diese Versuche stellen einen weiteren Beitrag dar zu der Vorstellung, daß der Begriff „Virus" weitgehend labil aufzufassen ist, und zwar handelt es sich, wie E. PFANKUCH[2]) (1940), T. CASPERSSON[3]) (1941), H. FRIEDRICH-FREKSA[4]) (1940) und G. SCHRAMM[5]), [6]), [7]), [8]) (1941, 1943, 1947a, 1947b) schon hervorheben, im besonderen um die Nukleinsäure der Virusmolekel, die eine ebenso labile wie entscheidende Komponente für den Viruscharakter darstellt. Die Labilität dieser prosthetischen Gruppe erscheint immerhin so groß, daß sich ein gelungener Versuch mitunter gar nicht wiederholen läßt, was ja gerade im Rahmen solcher Versuche bekannt ist.

Es erscheint aber auch umgekehrt die Frage diskutabel, wie weit die Natur des jeweils in Frage stehenden *Zelleiweißes* hier mitspielt. So kennen wir z. B. einige Kartoffelsorten, deren Plasma, wie E. KÖHLER[9]) (1943) annimmt, für die meisten übrigen Kartoffelsorten virogene Natur hat. Die Molekel Virus begegnet uns im Rahmen dieser Beispiele als ein relativer Begriff. Das gesunde Plasma der einen Pflanze hat virogene Natur für eine andere Pflanze bzw. ein virogenes Plasma kann sich in einer anderen Pflanze avirogen zeigen.

In der von mir beschriebenen Überführung von 2mal 15 blattrollkranken Pflanzen in solche mit Kräuselmosaik der Sorte „Green Mountain" wird mir entgegengehalten, daß zur Erklärung dieser Beobachtung zunächst daran zu denken sei, daß das Bild des Kräuselmosaik durch das Blattrollvirus getarnt war und erst durch meine experimentellen Eingriffe sozusagen auf Kosten des Blattrollvirus in Erscheinung trat. So oder in anderer Weise gedeutet, verliert das Experiment in keiner Weise an Interesse.

Ich dachte zunächst an einen partiellen fermentativen Abbau des Blattrollvirus zu einer kleineren Molekel, das einen Kräuseltyp auslöst. Aber es ist ebenso sehr, wenn nicht in noch höherem Maße an die andere Möglichkeit zu denken, daß es sich um eine komplementäre Koppelung des Blattrollvirus mit dem Apoferment des Papayotins handelt. Eine Tarnung des Blattrollvirus erscheint mir unwahrscheinlich.

Für diese beiden Möglichkeiten einer Erklärung des fraglichen Experimentes wie auch jenes der Inaktivierung des Blattrollvirus spricht eine Reihe anderer Arbeiten. So verweise ich auf G. BERGOLD[10]) (1948), der von einer komplexen Bindung des Polyeder-Virus gewisser Raupen durch Kollidon (Blutserumersatz) berichtet, auf A. GUELIN[11]) (1947), der Bakteriophagen durch Bakterienautolysate inaktivierte, P. M. ROUNTREE[12]) (1947), der ebenfalls Bakteriophagen durch Bakterienlysate inaktivierte und dafür eine Nukleoproteidfraktion verantwortlich machen will, H. S. LORING, S. RAFFEL und J. C. ANDERSON[13]) (1947), die das Virus der Poliomyelitis komplementär binden konnten, M. DELBRÜCK[14]) (1945), der 2 Bakteriophagen zu einem neuen Phagen mit neuen Eigenschaften dimersiert hat und auf J. P. CHANDLER, M. V. GERRARD, V. DU VIGNEAUD und W. M. STANLEY[15]) (1947), die das TMV durch Pepsin inaktivieren konnten, also Arbeiten, die ganz im Sinne der für meine Versuchsergebnisse gebrachten Erklärung liegen.

Ein Erfolg in der Inaktivierung eines Virus erscheint um so aussichtsreicher, je komplexer der Angriff auf die Eiweißmolekel Virus erfolgt, weil eben damit die Wahrscheinlichkeit einer molekularen bzw. avirogenen Koppelung (Bindung) relativ groß ist.

In diesem Zusammenhang möchte ich gemäß meiner Beobachtungen, wie auch auf Grund der oben zitierten übrigen Arbeiten, so weit gehen, daß die Begriffe A-, X-, X_1-, X_2-usw., Y-Virus, Blattrollvirus, Aukubamosaik usw. lediglich eine relative Bedeutung haben, weiter nichts als molekularspezifische Varianten des *einen* Begriffes „Kartoffelvirus" schlechthin darstellen, einen Plasmadefekt, der sich, abhängig von gewissen Einflußfaktoren auf das Plasma (p_H, r_H, IEP u. a.) bald in der einen, bald in der anderen Form der verschiedenen Virosen, wie auch in mehreren solchen Stadien nebeneinander grundsätzlich nachweisen läßt, gewissermaßen nach stöchiometrisch zu wertenden Prinzipien, was allerdings schwierig zu beweisen ist.

Bayer. Landessaatzuchtanstalt Weihenstephan.

KARL RIPPEL.

Eingegangen am 20. Oktober 1949.

[1]) RIPPEL, K.: Naturwiss. **36**, 188 (1949).
[2]) PFANKUCH, E.: Biochem. Z. **30**, 125 (1940).
[3]) CASPERSSON, T.: Naturwiss. **29**, 33 (1941).
[4]) FRIEDRICH-FREKSA, H.: Naturwiss. **28**, 376 (1940).
[5]) SCHRAMM, G.: Ber. dtsch. chem. Ges. **7**, 532 (1941).
[6]) SCHRAMM, G.: Naturwiss. **31**, 94 (1943).
[7]) SCHRAMM, G.: Z. Naturforschg. **2**b, 112 (1947a).
[8]) SCHRAMM, G.: Z. Naturforschg. **2**b, 249 (1947b).
[9]) KÖHLER, E.: Mitt. Biol. Reichsanst. Forst- u. Landw. **1943**, H. 67, 31.
[10]) BERGOLD, G.: Z. Naturforschg. **3**b, 300 (1948).
[11]) GUELIN, A.: Ann. Inst. Pasteur **73**, 503 (1947).
[12]) ROUNTREE, P. M.: Austr. J. exper. Biol. a. med. Sci. **25**, 203 (1947).
[13]) LORING, H. S., S. RAFFEL u. J. C. ANDERSON: Proc. Soc. exper. Biol. a. Med. **66**, 385 (1947).
[14]) DELBRÜCK, M.: J. Bacter. **50**, 131 (1945).
[15]) CHANDLER, J. P., M. V. GERRARD, V. DU VIGNEAUD u. W. M. STANLEY: J. of biol. Chem. **171**, 823 (1947).

Über einen thermolabilen tierischen Wuchsstoff.

Die Mitteilung von JOHNSON und NEUMANN[1]) über eine Wachstumswirkung von Leberextrakt und Vitamin B_{12} an Ferkeln veranlaßt uns zur Veröffentlichung nachstehender Versuchsergebnisse. Das von RUSSELL und NASSET[2]), JUKES[3]), NICHOL, ROBLEE, CRAVENS und ELVEHJEM[4]), sowie von HILL[5]) entdeckte Vorkommen unbekannter tierischer Wuchsstoffe in Leber und Hefe konnte von uns durch Fütterungsversuche mit *Astin M*[6]) bestätigt werden. Dieses Konzentrat eines thermolabilen tierischen Wuchsstoffes ist nicht identisch mit Vitamin T[7]). — Genetisch einheitliche Eintagskücken (weiße Leghorn), die in Batterien zu 20 Stück im temperatur- und feuchtigkeitskonstantem Raum gehalten wurden, erhielten bis zum Versuchsbeginn Grütze mit Wasser. Nach 2 bis 6 Tagen Übergang auf Einheitsdiät aus Weizen-, Gerste- und Haferschrot, sowie Tiermehl zu gleichen Teilen, dazu 25 ml Buttermilch/Tier/Tag (Nährstoffverhältnis 1:3; Proteinanteil knapp 20%), 3% Salzmischung (1 Teil $CaCO_3$, 0,6 Teile $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, 0,5 Teile NaCl, 0,02 Teile $MnSO_4$) und bestrahlte Hefe mit 10000 iE/g Vitamin D_2. Die Kücken

entwickelten sich entsprechend den von HEUSER[8]) angegebenen Durchschnittsgewichten. Wegen Adsorptionsgefahr (JULL[9]) wurde auf Holzkohlenzusatz verzichtet. Die Versuchstiere erhielten 0,7 g Astin M/Tag mit der Buttermilch. Die Futtermengen richteten sich nach FANGAUF[10]). Einzelwiegungen der Tiere in 2- bis 3tägigen Abständen. Das statistisch gesicherte Ergebnis einer Reihe von Versuchen war eine in einer gesteigerten Gewichtszunahme zum Ausdruck kommende Wachstumsbeschleunigung, die den Versuchstieren im Verlauf von 4 Wochen einen Vorsprung von 4 bis 7 Tagen im Vergleich zu den Kontrolltieren verschaffte. Daneben wurde raschere Befiederung, früheres Auftreten sekundärer Geschlechtsmerkmale und, bei normalem pathologisch-anatomischem und histologischem Befund[11]), beschleunigte Spermiogenese beobachtet. Überraschenderweise hielten sich auch beim Herabsetzen der Futterration bis auf die Hälfte,

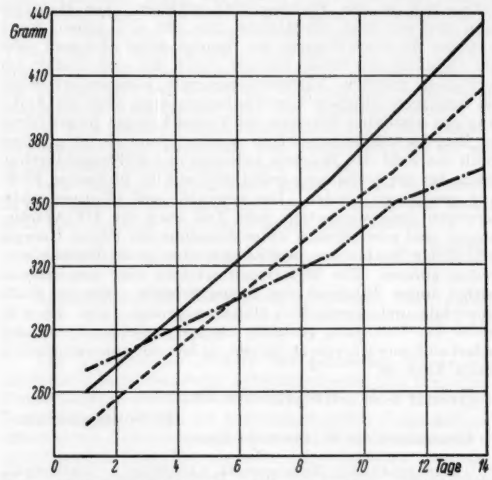


Fig. 1. Kückenaufzuchtversuch mit 3 Gruppen, von denen jede 20 Tiere umfaßte von einheitlicher Erbmasse und gleichem Schlüpftag (12. 4. 49). Versuchsbeginn 16. 5. 49. Die Linien zeigen die Durchschnittsgewichte an, und zwar ——— bei voller Ration ohne Wirkstoff; - - - - - bei halber Ration mit Wirkstoff und —·—·— bei halber Ration ohne Wirkstoff.

ohne daß die Vitamin-, Salz- und Flüssigkeitsmenge gekürzt wurde, die mit Astin M versorgten Tiere gewichtsmäßig auf derselben Höhe, wie die ohne Zusatz, aber mit voller Ration gefütterten Kücken, während die auf halbe Ration ohne Astin M gesetzten Kontrolltiere rasch an Gewicht verloren.

Gleich angelegte Versuche an Schweinen, wobei hinsichtlich der Fütterung und Haltung nach RICHTER[12]) bzw. ZORN[13]) vorgegangen wurde, zeigten ein mit dem Kückenversuch übereinstimmendes Ergebnis (vgl. die folgende Tabelle, als Beispiel von mehreren Dutzend gleichsinnig angestellten Versuchen, die zum Teil über 12 Wochen lang ohne jede Störung fortgeführt wurden). Nach Möglichkeit wurden dazu

Tabelle 1.

Fütterungsversuch X. (6a). Versuchsbeginn: 21. Juni 1949. Tiergattung: Läuferschweine, Wurf vom 1. April 1949.

2 Versuchstiere mit halbem Futter.

Wiegetag	Nüchterngewicht kg	Zunahme kg	Futterzusammensetzung und Menge
21. 6. 49	51,7	—	Wie unten bis zum 3. Tag.
1. 7. 49	67,3	15,6	Vom 3. bis zum 10. Tag wird
8. 7. 49	74,1	6,8	nur dreiviertel, vom 11. Ver-
15. 7. 49	81,3	7,2	suchstag ab die halbe Ration
22. 7. 49	88,8	7,5	verabreicht. Dazu erhalten die
29. 7. 49	95,5	6,7	Versuchstiere je 25 g Astin-M
5. 8. 49	102,3	6,8	täglich ins Futter.
12. 8. 49	112,0	9,7	
19. 8. 49	127,0	15,0	
26. 8. 49	138,2	11,2	
2. 9. 49	148,5	10,3	

Männliche Zuchttiere, welche naturgemäß einen höheren Futterbedarf haben.

Tiere gleichen Wurfes und gleichen Gruppengewichtes zusammengestellt. Dem Nachteil der kleinen Zahl (2 bis 5 Tiere je Gruppe) steht die Vielzahl von Versuchen gegenüber.

Nicht nur Absatzferkel, sondern auch Mastschweine sprachen auf Verabreichung von 0,25 g Astin M/Tier/Tag deutlich an. Die in einem Falle vorgenommene Probeschlachtung ergab wieder einen normalen Befund[11]). Wasserretention als Ursache der Gewichtszunahme war damit ausgeschlossen, ebenso der Einwand einer etwaigen Überfütterung. Die Wirkung von Astin M ist um so sinnfälliger, je knapper die Tiere gehalten werden; bei vollem Futter tritt seine Wirkung nur schwach oder gar nicht in Erscheinung. Zur Produktionskontrolle wurde ein bakteriologisches Testverfahren entwickelt, dessen Ergebnisse sich mit den praktischen Testversuchen decken. Darüber wird später berichtet.

2 Kontrolltiere mit vollem Futter.

Wiegetag	Nüchterngewicht kg	Zunahme kg	Futterzusammensetzung und Menge
21. 6. 49	45,0	—	2,6 kg Kartoffeln
1. 7. 49	65,8	20,8	= 28 g Protein
8. 7. 49	71,2	5,4	0,3 kg Haferschrot
15. 7. 49	82,0	10,8	= 28 g Protein
22. 7. 49	90,9	8,9	75 g Fischmehl = 39 g Protein
29. 7. 49	97,8	6,9	2,25 Liter Magermilch
5. 8. 49	108,1	10,3	= 80 g Protein
12. 8. 49	115,0	6,9	Summe: 175 g Protein
19. 8. 49	127,0	12,0	
26. 8. 49	137,0	10,0	Diese Futterration versteht sich
2. 9. 49	147,0	10,0	je Tier ohne Wasserzusatz.

Ergebnis. Die Zunahme beträgt bei den Versuchstieren, vom Ausgangsgewicht berechnet, 96,8 kg und bei den Kontrolltieren 102,0 kg. Dies bedeutet, daß die Versuchstiere nur um 5% hinter den mit voller Ration gefütterten Kontrolltieren zurückgeblieben sind. Das Verhältnis wird noch günstiger, wenn man die ersten 10 Überleitungstage außer Betracht läßt und nur die 9 Wochen berücksichtigt, während deren die Versuchstiere auf halbe Ration gesetzt waren; dann beträgt der Gewichtsunterschied zwischen Versuchs- und Kontrollgruppe nur noch 0%, d. h. die Versuchstiere haben die Kontrolltiere eingeholt.

Bei 21 weiteren Versuchen mit 96 Schweinen ergab sich eine Gewichtsdifferenz von 3,7% zugunsten der Kontrolltiere.

Gießen und Marburg a. d. Lahn.

KARL BELLER und THEODOR BERSIN.

Eingegangen am 19. Oktober 1949.

[1]) JOHNSON u. NEUMANN: J. of biol. Chem. **178**, 1001 (1949).
[2]) RUSSEL u. NASSET: Amer. J. Physiol. **129**, P 454 (1940).
[3]) JUKES: J. of biol. Chem. **133**, 631 (1940).
[4]) NICHOL, ROBLEE, CRAVENS u. ELVEHJEM: Poultry Sci. **27**, 438 (1948). — J. of biol. Chem. **177**, 631 (1949).
[5]) HILL: Poultry Sci. **27**, 536 (1948).
[6]) Geliefert von der Fa. Arthur Ast, Gießen, durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Werner. Nach seinen Angaben ist das Präparat auf Hefebasis gewonnen.
[7]) GOETSCH: Naturwiss. Rdsch. **1**, 115 (1948).
[8]) HEUSER: Poultry Feeding. New York 1946.
[9]) JULL: Successfull Poultry Management. Washington 1943.
[10]) FANGAUF: Geflügelfütterung, 3. Aufl. Stuttgart 1947.
[11]) Wir verdanken die Sektionsberichte dem stellvertretenden Direktor des Veterinär-Pathologischen Instituts der Justus-Liebig-Hochschule in Gießen, Herrn Prof. H. KELLER und dem Oberassistenten dieses Instituts, Herrn Dr. RENK.
[12]) RICHTER: Praktische Viehfütterung, 21./24. Aufl. Stuttgart 1944.
[13]) ZORN: Schweinezucht, 3. Aufl. Stuttgart 1947.

Diskussionsbeitrag zu den Vorgängen bei der Mutation und Inaktivierung von biologischen Elementareinheiten.

Nach der Auffassung von DEHLINGER[1]) ist die Mutation ein Vorgang, der Atomverrückungen in einem ganzen Bezirk hervorruft und etwa mit der Umwandlung eines Kristalls in eine allotrope Modifikation zu vergleichen ist. Die Vermutung von DEHLINGER hat in neuerer Zeit eine starke Stütze durch chemische Untersuchungen von FREKSA, MELCHERS und SCHRAMM[2]) an Mutanten des Tabakmosaik Virus gefunden. Serologische und elektrophoretische Versuche haben nämlich ergeben, daß die ganze Oberfläche des Virus verwandelt ist, was durch Umfaltung der Polypeptidketten im Inneren erklärt wird.

Nach DEHLINGER müssen gewisse Zusammenhänge zwischen der Mutabilität und der Größe der umzuwandelnden

Bezirke bestehen. Im folgenden soll auf solche Zusammenhänge hingewiesen werden. Dabei werden auch die Inaktivierungen mit in die Betrachtung einbezogen.

Bei den Viren und Phagen kann nach Bestrahlung mit Röntgenstrahlen oder UV-Strahlen keine einwandfreie Erhöhung der Mutationsraten nachgewiesen werden; die Mutationen erfolgen wahrscheinlich nur im Wirtsorganismus durch unbekannte Einflüsse. Die Inaktivierungen werden jedoch durch Strahlen mit großer Wahrscheinlichkeit erzeugt; so ruft nahezu jeder α-Strahlendurchgang eine Inaktivierung hervor. Ganz im Gegensatz hierzu werden bei Drosophila[3]) sowohl Mutationen als auch Gen-Inaktivierungen[3]) mit einer sehr hohen, nicht weit unter 1 liegenden, Wirkungswahrscheinlichkeit je primäre Ionisation erzeugt.

Was die Größe der umzuwandelnden Bezirke betrifft, so wird bei den Mutanten des Tabakmosaik Virus die Verwandlung an der gesamten Oberfläche der im Mittel 250 mμ langen Stäbchen nachgewiesen. Nach SCHRAMM sind jedoch in den Tabakblättern, wo die Mutationen erfolgen, die Stäbchen in ihre (rund 100) Untereinheiten von je 360000 Atomen zerfallen und die Umfaltung geht primär nur in diesen Untereinheiten vor sich (durch gerichtete Polymerisation der mutierten Untereinheiten ergeben sich erst sekundär die mutierten Stäbchen).

Wenn man jedoch voraussetzt, daß die Stäbchen beim Eindringen in den Wirtsorganismus in ihre Untereinheiten zerfallen, so ist es sehr wahrscheinlich, daß die durch Bestrahlung in vitro hervorgerufene Inaktivierung ein Vorgang ist, der sich über das gesamte Stäbchen ausbreitet. Die Strahleninaktivierung ist nämlich eindeutig eine Eintrefferreaktion. Außerdem zeigen die Versuche mit α-Strahlen, daß nahezu jeder α-Strahlendurchgang durch die Stäbchen wirksam ist[4]), also kann die Inaktivierung von jeder Untereinheit aus ihren Ausgang nehmen. Die Inaktivierung der Stäbchen durch die Treffer ist weiterhin eine vollständige. Aus allem muß man schließen, daß entweder durch die inaktivierenden Treffer eine Inaktivierung sämtlicher Untereinheiten bewirkt oder wenigstens der Zerfall in die Untereinheiten verhindert wird. Auch in letzterem Fall setzt dies einen Vorgang voraus, der die Bindung zwischen sämtlichen Untereinheiten betrifft, also auch in allen Untereinheiten beeinflußt.

Bei den Phagen ist zu unterscheiden zwischen den Inaktivierungen durch UV-Strahlen und durch Röntgenstrahlen.

Nach Inaktivierung durch UV kann unter bestimmten Bedingungen (wenn mehrere inaktivierte Phagen in den Wirtsorganismus eingedrungen sind) eine Reaktivierung erfolgen. Die Untersuchung des Effektes durch LURIA und DULBECCO[5]) hat zu dem Schluß geführt, daß etwa 15 bis 30 Bezirke (je nach Phagenart) vorhanden sind, welche durch UV inaktiviert (und in der Wirtsbakterie gegen aktive Bezirke ausgetauscht) werden können. Für die Größe der durch UV inaktivierbaren Bezirke kann man also nur eine obere Grenze angeben, die etwa der bei den Untereinheiten des Tabakmosaik Virus festgestellten Größe entspricht.

Aufschlußreich ist jedoch der weitere experimentelle Befund, daß nach Inaktivierung durch Röntgenstrahlen keine Reaktivierungen (oder auch nur mit ganz geringer Wahrscheinlichkeit) nachweisbar sind. In Analogie zu den Ergebnissen beim Tabakmosaik Virus ist der Schluß naheliegend, daß die Röntgeninaktivierungen sich über die gesamte Phage erstrecken, also durch den Röntgentreffer alle 15 bis 30 Bezirke inaktiviert werden.

Bei den Mutationen und Inaktivierungen von Drosophila dürfte schließlich der umzuwandelnde Bezirk kaum mehr als 1000 Atome (entsprechend dem strahlenempfindlichen Volumen) betragen.

Wenn man annimmt, daß nicht nur bei den Viren sondern auch bei den Phagen die Mutationen sich auf mindestens 10^5 Atome erstrecken, so läßt sich der Unterschied in der Mutabilität gegenüber Drosophila ganz zwangslos aus dem Unterschied in den Bezirksgrößen erklären. Die Mutation kann nämlich nach DEHLINGER nur vor sich gehen, wenn entweder die Freie Energie der Bezirke dabei abnimmt oder eine Zunahme der Freien Energie durch die vom Treffer zur Verfügung gestellte Aktivierungsenergie kompensiert wird. Bei qualitativ gleichen Umwandlungen muß aber die Änderung des absoluten Betrages der Freien Energie proportional der Bezirksgröße angenommen werden; denn sie ist gegeben durch die Zahl der Brücken zwischen den Polypeptidketten, welche bei der Umfaltung gelöst und wieder in andere Richtung geschlagen werden. Die α-Strahl- und Röntgeninaktivierungen (und wenigstens zum Teil auch die UV-Aktivierungen) sind nun offenbar unter Abnahme der Freien Energie verlaufende Reaktionen, welche sich über große Bezirke ausbreiten können. Die Mutationen erfolgen aber anscheinend weithin unter Zunahme der Freien Energie. Nur im Falle Drosophila und verwandten Objekten genügt daher die vom Treffer zur Verfügung gestellte Aktivierungsenergie, um den Bedarf an Freier Energie zu decken, da hier der umzuwandelnde Bezirk klein ist.

Freiburg i. Br., Radiologisches Institut.

K. SOMMERMEYER.

Eingegangen am 14. Dezember 1949.

[1]) DEHLINGER, U.: Naturwiss. **24**, 138 (1937). — DEHLINGER, U., u. A. WERTZ: Naturwiss. **30**, 250 (1942). — SOMMERMEYER, K., u. U. DEHLINGER: Phys. Z. **40**, 67 (1939).

[2]) SCHRAMM, G.: Z. Naturforschg. **3b**, 320 (1948).

[3]) Vgl. TIMOFÉEFF-RESOVSKY, W. W., u. K. G. ZIMMER: Das Trefferprinzip in der Biologie. 1947, Tabelle 42. Wir nehmen an, daß die den Inaktivierungen entsprechenden Reaktionen mit in den rezessiv lethalen Mutationen enthalten sind.

[4]) Nach den im Buch von LEA „Actions of Radiations on living Cells" in Tabelle 30 gemachten experimentellen Angaben berechnet mit Hilfe von Fig. 19

[5]) LURIA, S. L., u. R. DULBECCO: Genetics **43**, 93 (1949). Nur zum Teil kann das Fehlen von Reaktivierungen nach Röntgenbestrahlung durch verminderte Fähigkeit zum Eindringen in die Wirtsbakterie erklärt werden.

Besprechungen.

Hund, Friedrich: Einführung in die theoretische Physik. Bd. 1 Mechanik, 2. Aufl., 303 S. Bd. 2 Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, 297 S. Leipzig: Bibliographisches Institut 1948 u. 1947.

Die vorliegenden Bände beabsichtigen eine erste Einführung des werdenden Physikers in die Grundlagen der Theorie. Sie behandeln denjenigen Teil derselben, welcher seit Jahrzehnten eine feste und endgültige Gestalt angenommen hat. Für den Autor einer solchen Darstellung treten also neue sachliche Probleme eigentlich nicht auf. Was dagegen immer wieder problematisch ist, das ist die Frage, wie man die stets neu heranwachsende Jugend so an die fundamentalen Gedankengänge der Physik heranführen kann, daß diese ihr späterhin als geistiges Rüstzeug für ihren Beruf zur Verfügung stehen. Es entsteht jedesmal die Frage, welche Vorkenntnisse man als gegeben voraussetzen darf, und welchen Umfang man den allgemeinen Gedankengängen einerseits und den speziellen Anwendungen andrerseits einräumen soll. An Mathematik wird beim Leser außer den einfachsten Begriffen der Infinitesimalrechnung nichts vorausgesetzt. Alles darüber hinausgehende wird an Hand der jeweiligen Fragestellung entwickelt. Dazu gehört insbesondere Vektorrechnung, Algebra, Differentialgleichungen, Grundzüge der Funktionentheorie, Variationsrechnung usw. Es kann bezweifelt werden, ob auf diese Weise das Eindringen in den Stoff wirklich erleichtert wird. Die bei diesem Verfahren nötigen Exkurse rein mathematischer Art nehmen einerseits so viel von dem ohnehin knappen Raum in Anspruch, daß die konkreten Anwendungen der mühsam abgeleiteten allgemeinen Theoreme recht spärlich ausfallen. Andrerseits können sie doch nicht in der zum vollen Verständnis erforderlichen Klarheit und Prägnanz entwickelt werden. So sind beide Bände eine Illustration zu dem viel diskutierten Problem des Mathematikunterrichts für Physiker. In dem allgemein üblichen Ausbildungsgang soll der Physiker vor Beginn des Studiums der theoretischen Physik mindestens 2 Semester lang einige große mathematische Vorlesungen durchgearbeitet haben. Nur zu häufig wird seitens der Physiker darüber geklagt, daß die Mathematiker den in der Physik auftretenden Gesichtspunkten zu wenig Verständnis entgegenbringen und daß daher ihre Vorlesungen nicht diejenige Grundlage vermitteln, auf welcher der Unterricht in der theoretischen Physik aufbauen kann. Der Verf. gehört offenbar zu den Skeptikern, die von der Annahme ausgehen, daß der Leser in den eigentlichen

mathematischen Vorlesungen nichts gelernt hat außer der einfachsten Technik des Differenzierens und Integrierens, welche doch heute bereits zum Pensum der meisten höheren Schulen gehört.

Die Gliederung des Stoffes ist die übliche. Die Mechanik behandelt in den ersten beiden Kapiteln die Statik, in den nächsten beiden die Bewegung eines Massenpunktes auf einer Geraden und im Raume. Es folgen „Bewegte Bezugssysteme" und „Systeme freier Massenpunkte" sowie die „Bewegung eines an Flächen oder Kurven gebundenen Massenpunktes". Die letzten beiden Kapitel bringen die „Bewegung starrer Körper" sowie die „Formale Vollendung der Mechanik", welche mit der kanonischen Form der Bewegungsgleichungen abschließt. Dem allgemeinen Titel „Mechanik" wird das Buch insofern nicht ganz gerecht, als von der Kontinuumsphysik selbst die allgemeinsten Grundbegriffe wie etwa Druck oder Spannung völlig außerhalb der Betrachtung bleiben. Der zweite Band behandelt in den ersten 4 Kapiteln die statischen Felder und den stationären Strom, in den weiteren 3 Kapiteln die Induktionserscheinungen, die rasch veränderlichen Felder und die LORENTZ-Invarianz. Er vermittelt somit die Grundlagen, auf denen die Elektrotechnik, die elektromagnetische Lichttheorie und die Elektronentheorie aufbauen Eine gewisse Erleichterung hätte dem Leser vielleicht eine sorgfältigere Behandlung und Beschriftung der oft allzu skizzenhaften Abbildungen liefern können.

Dem Anfänger werden beide Bände bei der Einarbeitung in die theoretischen Grundlagen der Mechanik und Elektrizität eine wertvolle und zuverlässige Hilfe bieten.

R. BECKER.

Eingegangen am 3. September 1949.

Kolloidchemisches Taschenbuch, herausgeg. von A. KUHN. 3. Aufl. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1948. 450 S. u. 138 Fig. DMark 19.—.

Das Taschenbuch gibt in der gebotenen Kürze einen Einblick in Begriffsbildung, Arbeitsmethoden und theoretische Entwicklungen der Kolloidforschung. Den vom Herausgeber beabsichtigten Zweck, an kolloidchemischen Fragestellungen interessierte Naturwissenschaftler und Mediziner schnell und grundsätzlich über Einzelgebiete zu orientieren, vermag es in zum Teil ausgezeichneter Weise zu erfüllen. Die 16 Kapitel des Buches, außer vom Herausgeber von 22 speziellen Mitarbeitern verfaßt, behandeln folgende Gebiete:

Begriff und Systematik der Kolloidwissenschaft (Wo. OSTWALD); Kinetik disperser Systeme; Dialyse, Diasolyse, Filtration und Ultrafiltration; Optik disperser Systeme; Grenzflächenerscheinungen; Elektrische Erscheinungen an Kolloiden; Koagulation; Schutzkolloide und Sensibilisierung; Dissolution und Peptisation; Aerosole; Organische Kolloide als Makromoleküle; Viskosität disperser Systeme; Gele; Quellung von Gelen; Herstellung kolloider Systeme; Dispersoidanalyse.

Durch eine etwas straffere und systematischere Disposition wäre vielleicht eine etwas bessere Übersichtlichkeit des Stoffes zu erreichen gewesen. So stehen die eng zusammengehörigen Gebiete der Kinetik disperser Systeme und der Dispersoidanalyse am Anfang und am Ende des Buches, die Koagulationskinetik in der Mitte; die Elektrodialyse und die Elektroosmose werden beziehungslos an verschiedenen Stellen behandelt; die Ultramikroskopie und die röntgenographische Ermittlung von Kristallitdimensionen findet sich unter „Optik", die ultramikroskopische Bestimmung von Teilchengrößen und die Elektronenmikroskopie aber unter „Dispersoidanalyse".

Besonders zu bedauern ist die Tatsache, daß die vorliegende 3. Auflage — mit Ausnahme der „Makromolekeln" (STAUDINGER) — einen nur stilistisch korrigierten Nachdruck der zweiten (1944) darstellt. Die zum Teil erheblichen Fortschritte des Auslandes in der Kolloidforschung der letzten 10 Jahre blieben daher unberücksichtigt. Besonders zu erwähnen wären hier die Elektrophorese mit registrierenden Schlierenverfahren und die chromatographischen Methoden zur Analyse biochemischer Kolloidsysteme (TISELIUS) sowie die neuere Entwicklung auf dem Gebiet adsorbierter Schichten (HARKINS, BRUNAUER, EMMETT und TELLER). So befinden sich einige Abschnitte leider nicht mehr auf dem neuesten Stand. Zum Beispiel liest man bezüglich der Adsorptionsisotherme gasförmig—fest (S. 212): „Man prüft meistens die empirische Formel: $a = \alpha \cdot p^{1/n}$." Die BET-Isotherme und die Möglichkeiten zur Bestimmung der Gesamtoberflächen von Pulvern und porösen Stoffen sowie die Ermittlung der Porenstruktur (KUBELKA) werden nicht einmal erwähnt. Ebenso fehlt völlig der Begriff Sekundärstruktur (FRICKE) und die Emaniermethode (HAHN).

Der Gesamteindruck des Buches wird durch diese — in späterer Auflage verhältnismäßig leicht zu behebenden — Schönheitsfehler jedoch nur wenig beeinträchtigt. Es gibt zur Zeit kaum ein modernes deutsches Lehrbuch der Kolloidchemie, das man Studenten zum Gebrauch bei Vorlesungen u. dgl. empfehlen könnte. Es spricht für die im großen ganzen ausgezeichnete Bearbeitung des „Taschenbuches", daß es nach eigener Erfahrung des Rezensenten geeignet ist, diese Lücke wenigstens zum Teil auszufüllen. E. WICKE.

Eingegangen am 10. September 1949.

Bauer, K. H.: Das Krebsproblem. Einführung in die allgemeine Geschwulstlehre für Studierende, Ärzte und Naturwissenschaftler. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1949. 71 zum Teil farb. Abb. DMark 45.60.

Was ich zuerst hervorheben möchte, ist die gewaltige literarische Leistung, die dem von K. H. BAUER veröffentlichten Buch über das Krebsproblem zugrunde liegt. Das Buch ist von einem Kliniker geschrieben, befaßt sich aber nicht nur mit den praktisch-medizinischen Fragen der Krebsentstehung, -erkennung und -behandlung. Es dringt vielmehr tief in die Naturwissenschaften ein, die mit dem Krebsproblem in Zusammenhang stehen. In ihm findet jeder, der sich von irgendeiner Seite her mit der Geschwulstgenese beschäftigen will, mit Leichtigkeit Auskünfte und Literaturnachweise über alle einschlägigen Fragen. In jedem einzelnen Kapitel wird zusammenfassend kritisch und von hoher Warte aus über den jetzigen Stand der Forschung berichtet. Bei der Lektüre wird man sofort durch die Begriffsbestimmungen gefesselt, so z. B.: „Den biologischen Charakter der Geschwülste bestimmt der Verlust an Höhe der Gewebsdifferenzierung und Zunahme an Gewebsenergie und ihr selbständiges, im Vergleich mit anderen Geweben autonomes Wachstum."

In dem Abschnitt über die Rückwirkungen von Krebsgeschwülsten auf den Organismus heißt es: „Die Krebszellen sind irgendwie entartete Körperzellen, gewissermaßen also Kinder des eigenen Organismus, die ihre Geschwister zerstören und damit den Organismus und sich selbst" und „Der Krebs ist eine Neubildung körpereigenen, aber körperfeindlichen Gewebes".

Den einzelnen Kapiteln sind programmatische, naturphilosophische und allgemein menschliche Aussprüche berühmter Forscher aller Zeitalter (CARREL, GOETHE, BORST) vorausgesetzt. Ich beschränke mich in dieser Besprechung auf kurze Angaben über diejenigen Kapitel, die den Naturwissenschaftler besonders interessieren.

In dem Kapitel über die Krebsstatistik wird festgestellt, daß im Jahre 1936 die Krebstodesfälle in Deutschland insgesamt 16,6% aller Todesfälle betrugen. Die Krebszunahme beruht außer auf der besseren diagnostischen Erfassung nur auf der Überalterung der Menschen. Innerhalb der gleichen Altersklassen hat der Krebs nicht zugenommen, mit Ausnahme des Lungen- und Bronchialkrebses. Frauen erkranken häufiger als Männer. Diese Differenz ist lediglich durch die Genitalkrebse der Frau bedingt.

Es folgen ausführliche Abschnitte über die Krebsmorphologie, die Herkunft der ersten Krebszelle aus körpereigenen Zellen, die Verschiedenheiten im histologischen Aufbau der Geschwülste, die Ausbreitung vom Ort aus und die Verschleppung an andere Stellen des Körpers. Mit den Arten des gewebszerstörenden Wachstums geht K. H. BAUER zur Biochemie des Krebses über und wirft die Frage auf, inwieweit das besondere biologische Verhalten der Geschwülste auch besondere biochemische Vorgänge zur Grundlage hat, und ob das Krebsrätsel etwa fermentchemisch zu lösen sei. Er kommt nach Darstellung der vorliegenden, sehr umfangreichen Untersuchungen des Eiweiß-, Kohlenhydrat-, Fett- und Sterinstoffwechsels zu dem Schluß, daß eine Stoffwechselfunktion, die als Ursache für das maligne Wachstum anzuschuldigen, also für das Krebswachstum spezifisch sei, noch nicht gefunden wurde (und auch wohl nie gefunden werden wird, Ref.).

Der Stoffwechsel der Krebszellen ist überwiegend ein Spaltungs- oder Gärungsstoffwechsel mit dem Endprodukt von Milchsäure, selbst, wenn der zur Zellatmung erforderliche Sauerstoff im Überschuß vorhanden ist. Es besteht ein schwerer Enzymschaden im Bereich der Zellatmung des Krebsgewebes.

Auf der Suche nach den Kausalzusammenhängen und nach der Kette der Zwischenglieder zwischen Ursache und Wirkung befaßt sich der Autor in einem inhaltreichen und übersichtlichen Rundgang zuerst mit der Vererbung, dann mit den Mikroorganismen, den Virusstoffen, also den letzten Grenzen der lebenden Welt, dann mit den komplexmolekularen Körpern und einfachen Elementen der unbelebten Welt, um von hier aus zu den Strahlen verschiedener Wellenlänge, zu den kosmischen Strahlen und den Energien zu gelangen, die bei der künstlichen Atomumwandlung frei werden. Hier zeigt sich besonders deutlich die gewaltige Arbeitsleistung der Darstellung, die von einem einzigen Forscher bewältigt worden ist. Dabei wird mehrfach und mit Recht hervorgehoben, daß die Ursachen, die zur Präkanzerose führen, oft andere sind als die des endgültigen Krebses, und daß wir ohne den Begriff der Präkanzerose nicht auskommen können. Die präkanzerösen Gewebsveränderungen werden uns Gynäkologen ja auch mit der Craurosis vulvae und den Veränderungen am äußeren Muttermund deutlich vor Augen geführt.

Die Untersuchungen von Kögl (Utrecht, 1939) werden ausführlich erörtert. Kögl fand, daß die Tumorproteine neben natürlichen, linksdrehenden Aminosäuren einen erheblichen Gehalt an rechtsdrehenden Aminosäuren, also körperfremden Eiweißbausteinen aufweisen. Die Köglsche Krebsentstehungstheorie hat zum Inhalt, daß durch den Verlust der normalen proteolytischen Fermente die Zellen ihr normales Wachstum verlieren; die Krebserkrankung wäre also eine Eiweißfermentstörung. K. H. Bauer lehnt diese Krebsentstehungstheorie ab, da sie über die Umwandlung der normalen Zelle in eine Krebszelle nichts aussagt, sondern nur über quantitative Abweichungen der Tumorproteine von den Zellproteinen. Dagegen wird anerkannt, daß die Köglsche Entdeckung einen wichtigen Beitrag der Eiweißchemie im Tumorgewebe bedeute. Auch die zahlreichen anderen Untersuchungen über den Stoffwechsel der Krebszellen werden kritisch erörtert, so z. B. der Gärungsstoffwechsel der Tumorzellen (Warburg), die Defekte im enzymatischen Atmungssystem (Warburg und v. Euler), die Störungen der Lipasen beim Fettstoffwechsel (Bernhard), die Bedeutung des Cholesterins, des Glykogens, die Abwehrproteinasen (Abderhalden) usw.

Der zusammenfassenden Äußerung von K. H. Bauer, daß die Tumorzellen zwar andersgesetzlichen biochemischen Stoffwechsel aufweisen, mit dem Nachweis desselben aber noch nicht die Ursache für das maligne Wachstum der Krebszellen aufgedeckt sei, sondern nur Folgen des abnormen Wachstums darstellen, ist durchaus zuzustimmen. Fermentchemisch ist also das ens malignitatis bis jetzt nicht zu klären gelungen. Dasselbe gilt auch vom Vitaminhaushalt, der bei der Krebskrankheit oft verändert ist, ohne daß diese etwa eine Hypovitaminose sei.

Noch schwieriger liegen die Dinge bei der Frage Hormone und Krebs. K. H. Bauer hält es für sicher, daß unter einigermaßen physiologischen Bedingungen Hormone keinen Krebs erzeugen. Aber Hormone können das Krebsgeschehen modifizieren, zumal bei Krebsen, die von hormonal gesteuerten Organen und Geweben ausgehen; und ferner können Krebszellen Hormone erzeugen.

Die Frage, ob Überdosierungen von Sexualhormonen oder oestrogenen Stoffen zum Krebswachstum führen können, wird dabei offengelassen.

Natürlicherweise geht K. H. Bauer sehr ausführlich auf die von ihm aufgestellte Theorie der Krebsentstehung durch die Mutation somatischer Zellen ein. Die ersten Ansätze dieser Theorie gehen auf das Jahr 1924 zurück. Sie ist inzwischen zu der dominierenden Theorie der Krebsentstehung weiterentwickelt worden und findet durch die Darstellung in diesem Buch einen gewissen Abschluß. Der Begriff der *Mutation*, also jeder plötzlich auftretenden, dann aber konstant weiter übertragbaren und irreversiblen, stabilen Änderung im Erbgut des Organismus geht auf de Vries (1901) zurück. Die Mutationslehre, die später durch die Strahlengenetik (H. J. Müller-Texas, Timoféeff-Ressovsky) erweitert wurde, bedeutet für die Biologie eine ebenso revolutionäre Umwandlung wie die Plancksche Quantentheorie für die Physik. Diese beiden Theorien wurden durch J. Jordan (1932) in einer grandiosen Synthese miteinander in Einklang gebracht. Dabei gilt biophysikalisch die Treffertheorie von atomaren Elementarvorgängen. Die Übertragung des Mutationsvorganges von den Keimzellen auf die somatischen Zellen führte dann zu dem Begriff der somatischen Mutation, also zu der Erkenntnis, daß auch in allen Körperzellen, und zwar in allen Entwicklungsstadien derselben, in allen Gewebsarten und zu jedem Zeitpunkt neue stabile Eigenschaften im Zellerbgut der Körperzellen auftreten können. Die Darstellung von K. H. Bauer zeigt, daß sich alle mit der Krebsgenese in Zusammenhang stehenden Phänomene morphologischer, klinischer, biochemischer und biophysikalischer Art des Krebsproblems, die Plötzlichkeit des Auftretens, die Irreversibilität, die Malignität, statistische Beobachtungen, die Entstehung des Krebses durch äußere Noxen usw. in seine Mutationstheorie der Krebsentstehung einordnen lassen. Es handele sich also um eine Theorie mit großer Erklärungskraft.

Der dritte Hauptabschnitt des Buches beschäftigt sich mit der Krebsbekämpfung. Hier interessiert den Naturwissenschaftler besonders die Krebsbeeinflussung im Experiment, die Immunisierung gegen Impfgeschwülste, Ernährungseinflüsse, die experimentell-hormonalen Einflüsse auf den Krebs, die experimentelle Chemotherapie und die physikalisch-experimentelle Krebsbeeinflussung, denen je ein Kapitel gewidmet ist; den Wissenschaftler und praktischen Mediziner dagegen besonders die Krebsdiagnostik und die operative und Strahlentherapie. Ein Abschnitt über die Prognose der Krebsheilung und die Organisation der Krebsbekämpfung bildet den Abschluß dieses hervorragenden Buches.

Ich hoffe, mit meinem Referat, obgleich es auch nicht annähernd den Anspruch auf Vollständigkeit erheben kann, alle, die sich mit dem Krebsproblem gedanklich, experimentell oder in der Praxis beschäftigen, zum Studium der wertvollen Ausführungen K. H. Bauers anzuregen.

Heinrich Martius.

Eingegangen am 1. September 1949.

Fischer, Walter, und Georg B. Gruber: Fünfzig Jahre Pathologie in Deutschland. Stuttgart 1949. 334 S. u. 2 Bildnisse. DMark 33.—.

1897 wurde die Deutsche Pathologische Gesellschaft gegründet. Die Verff. bringen ihr das Buch als Jubiläumsgabe zum 50. Geburtstag dar. Es bringt die Entwicklung der Pathologie im ganzen deutschen Sprachgebiet während der Jahre 1897 bis 1947. Es beginnt mit einer kurzen Geschichte der Tagungen der Gesellschaft und einer Übersicht über die auf ihnen geleistete Arbeit. Es folgt ein kurzes, weiter zurückgreifendes, vorzüglich geschriebenes Kapitel über „Pathologie und Ätiologie". Unter Heranziehung zum Teil wenig bekannter Literaturangaben werden hier einige Irrtümer richtiggestellt, die seinerzeit Anlaß zu unberechtigter Kritik an der Pathologie gegeben haben. Von den Toten, die die Gesellschaft zu beklagen hat, werden sodann 2 Große, ein Kliniker (Friedrich v. Müller) und ein Pathologe (Ludwig Aschoff) in liebevoll gezeichneten Lebensbildern besonders geehrt. Daran schließt sich eine Übersicht der Entwicklung der Pathologischen Institute an 35 Universitäten des deutschen Sprachgebiets und eine Liste von rund 100 deutschsprachigen Prosekturen, jedesmal mit chronologischer Aufzählung ihrer Leiter. Die Bedeutung der Prosekturen für Wissenschaft und praktische Medizin wird auf den 13 folgenden Seiten erörtert. Das letzte Drittel des Buches ist betitelt: „Geschichtliches von Physiologie, Pathologischer Physiologie und Pathologie." Durch Hunderte von Literaturangaben belegt, werden hier die Wandlungen unserer Anschauungen und die erzielten Fortschritte unserer Kenntnisse bezüglich des Stoffwechsels der Eiweißstoffe, der Kohlenhydrate, der Fett- und Lipoidstoffe, der Mineralstoffe sowie betreffs der Vitamine und Hormone, der wichtigsten Pigment- und Kreislauffragen dargelegt. Das Kapitel zeugt von ungeheuerer Belesenheit und ist eine literarische Fundgrube für künftige historische Bearbeiter der hier in ihrer Entwicklung nur kurz dargelegten Wissenszweige. Das Buch ist — abgesehen von den vorzugsweise Namen und Zahlen enthaltenden Kapiteln über Institute und Prosekturen — recht anziehend geschrieben und dürfte nicht nur einem historisch interessierten Leserkreis, sondern jedem etwas über den Alltag hinausschauenden Arzt und vor allem jedem Biologen und Pathologen Freude bereiten.

H. Beitzke.

Eingegangen am 6. Oktober 1949.

Verantwortlich für den Textteil: Prof. Dr. Arnold Eucken, Göttingen, Bürgerstraße 50. — Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg.
Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg.

Beilsteins Handbuch der organischen Chemie

Vierte Auflage. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft

Bearbeitet von Friedrich Richter

Die mit einem Sternchen versehenen Bände können nur dann abgegeben werden, wenn alle im Augenblick lieferbaren Bände des „Beilstein" übernommen werden.

Hauptwerk. (Umfaßt die Literatur bis 1. Januar 1910.) DMark

Bd. IX. **Isocyclische Monocarbonsäuren und Polycarbonsäuren.** XI, 1063 Seiten. 1926 . 160.—

Bd. X. **Isocyclische Oxy-Carbonsäuren und Oxo-Carbonsäuren.** XII, 1124 Seiten. 1927 164.—

Bd. XI. **Isocyclische Sulfin- und Sulfonsäuren, Selenin- und Selenonsäuren.** IX, 443 Seiten. 1928 . . . . . 90.—

Bd. XII. **Isocyclische Monoamine.** VIII, 1436 Seiten. 1929 . . . . . 260.—

Bd. XIII. **Isocyclische Polyamine und Oxy-Amine.** X, 903 Seiten. 1930 . . . . . 190.—

Bd. XIV. **Isocyclische Oxo-Amine, Amino-Carbonsäuren, Amino-Sulfinsäuren, Amino-Sulfonsäuren.** XIII, 937 Seiten. 1931 . . 198.—

Bd. XV. **Isocyclische Hydroxylamine, Hydrazine.** XI, 724 Seiten. 1932 . . . . . 150.—

Bd. XVI. **Isocyclische Azo- und Diazoverbindungen usw., C-Phosphor-, C-Arsen-, C-Antimon-, C-Wismut-, C-Silicium-Verbindungen usw.; metallorganische Verbindungen.** XXII, 1040 Seiten. 1933 . . . . . 212.—

Bd. XVII. **Heterocyclische Verbindungen mit 1 cyclisch gebundenen Sauerstoffatom, Stammkerne bis Poly-Oxo-Verbindungen.** X, 617 Seiten. 1933 . . . . . 128.—

Bd. XVIII. **Heterocyclische Verbindungen mit 1 cyclisch gebundenen Sauerstoffatom, Oxy-Oxo-Verbindungen usw. bis Schluß.** XIV, 701 Seiten. 1934 . . . . . 144.—

*Bd. XIX. **Heterocyclische Verbindungen mit 2 und mehr cyclisch gebundenen Sauerstoffatomen.** XIX, 500 Seiten. 1934 . . . . . 106.—

*Bd. XX. **Heterocyclische Verbindungen mit 1 cyclisch gebundenen Stickstoffatom, Stammkerne.** XI, 566 Seiten. 1935 . . . . . 119.—

Bd. XXI. **Heterocyclische Verbindungen mit 1 cyclisch gebundenen Stickstoffatom, Oxy-Verbindungen bis Oxy-Oxo-Verbindungen.** XVI, 677 Seiten. 1935 . . . . . 141.—

Bd. XXII. **Heterocyclische Verbindungen mit 1 cyclisch gebundenen Stickstoffatom, Carbonsäuren usw. bis Schluß.** XVII, 634 Seiten. 1935 . . . . . 132.—

*Bd. XXIII. **Heterocyclische Verbindungen mit 2 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen, Stammkerne, Oxy-Verbindungen.** XII, 593 Seiten. 1936 . . . . . 122.—

Bd. XXIV. **Heterocyclische Verbindungen mit 2 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen, Mono- und Poly-Oxo-Verbindungen.** XII, 577 Seiten. 1936 . . . . . 119.—

Bd. XXV. **Heterocyclische Verbindungen mit 2 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen, Oxy-Oxo-Verbindungen usw. bis Schluß.** XIX, 622 Seiten. 1936 . . . . . 132.—

*Bd. XXVI. **Heterocyclische Verbindungen mit 3 und mehr cyclisch gebundenen Stickstoffatomen.** XVII, 656 Seiten. 1937 . . . . 138.—

General-Formelregister.

Bd. XXIX.* **General-Formelregister für die Bände I—XXVII des Hauptwerks und ersten Ergänzungswerks.**

1. Teil. C_1—C_{13}. V, 1207 Seiten. 1939 . . 244.—

2. Teil. C_{14}—C_{195}. V, 1214 Seiten. 1940 . 247.—

Abteilung Naturstoffe. (Gemeinsame Ausgabe für Hauptwerk und Ergänzungswerk.)

Bd. XXX. **Kautschuk, Guttapercha, Balata, Carotinoide.** (Umfaßt die Literatur bis 1. Januar 1935.) XVIII, 121 Seiten. 1938 . . . . . 30.—

Erstes Ergänzungswerk. (Umfaßt die Literatur bis 1. Januar 1920.) Als Ergänzung des jeweiligen Bandes des Hauptwerkes.

Bd. I. XIV, 492 Seiten. 1928 . . . . . 76.—

Bd. II. X, 355 Seiten. 1929 . . . . . 70.—

Bd. III und IV. XVIII, 662 Seiten. 1929 . . 130.—

Bd. V. XIII, 417 Seiten. 1930 . . . . . 88.—

Bd. VI. XV, 642 Seiten. 1931 . . . . . 128.—

Bd. VII und VIII. XVI, 820 Seiten. 1931 . 162.—

Bd. IX. XV, 476 Seiten. 1932 . . . . . 100.—

Bd. X. XVI, 571 Seiten. 1932 . . . . . 118.—

*Bd. XI und XII. XVI, 608 Seiten. 1933 . 125.—

*Bd. XIII und XIV. XX, 839 Seiten. 1933 173.—

*Bd. XV und XVI. XXX, 649 Seiten. 1934 138.—

*Bd. XVII, XVIII und XIX. XXX, 901 Seiten 1934 . . . . . 189.—

Bd. XXIII, XXIV und XXV. XXIII. 825 Seiten. 1936 . . . . . 173.—

Zweites Ergänzungswerk. (Umfaßt die Literatur von 1920—1929.) Als Ergänzung des jeweiligen Bandes des Hauptwerkes.

Bd. II. XXX, 758 Seiten. 1942 . . . . . 160.—

Bd. III und IV. XXXVIII, 1136 Seiten. 1942 237.—

Bd. V. XXXII, 762 Seiten. 1943 . . . . . 160.—

Bd. VI. XXXVI, 1245 Seiten. 1944 . . . vergriffen

Revidierte Ausgabe 1949 . . . . . 260.—

Bd. VII. XXXII, 943 Seiten. 1948. . . . . 196.—

Bd. VIII. XXXI, 657 Seiten. 1948 . . . . . 141.—

Bd. IX. XXXII, 890 Seiten. 1949. Moleskin geb. 214.—

Bd. X. XXXII, 951 Seiten. 1949. Moleskin geb. 248.—

Einbanddecken zu Band VI, VII und VIII je DMark 7.50

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

Debyeflex
Röntgenapparat
für Feinstruktur-Untersuchungen

Aufnahmegeräte
der verschiedensten Art

Rich. Seifert & Co. Hamburg 13
Röntgenwerk

UNSER WERK
fertigt seit Jahrzehnten für erhöhte Anforderungen
GLASTEILUNGEN
aller Art und für jeden Zweck nach eigenen bezw. Kundenangaben in Diamant-Teilung, Flußsäure- oder Fotoätzung und Mikrofoto. Speziell Kreis- und Längenteilungen hoher Genauigkeit
J. D. Möller · Opt. Werke GmbH. Wedel/Holst.

Chemisches Praktikum
für Mediziner
Von
Prof. Dr. **Hans Bode** und Prof. Dr. **Hans Ludwig**
Achte Auflage
Mit 3 Abbildungen. IX, 134 Seiten. 1948
DMark 6.60
Springer-Verlag / Berlin · Göttingen · Heidelberg

Physikalische Apparate
für den Unterricht
Labor-Vakuumpumpen
MECHANIK
LABOR-PRÜFGERÄTEBAU VEB
CHEMNITZ · ADORFERSTRASSE 20

Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis
Begründet von Professor Dr. E. Zintl †. Herausgegeben von Professor D. R. Brill
Band I:
Chemische Spektralanalyse
Eine Anleitung zur Erlernung und Ausführung von Spektralanalysen im chemischen Laboratorium
Von Professor Dr. **W. Seith**, Buldern über Dülmen, und Dr. **K. Ruthardt**, Hanau
Vierte, verbesserte Auflage
Mit 106 Abbildungen im Text und einer Tafel. VII, 173 Seiten. 1949. DMark 16.50

Inhaltsverzeichnis: Einleitung. — **I. Allgemeine Grundlagen.** Lichtanregung. Spektralapparat. Zur Theorie der Spektrographie. Entstehung der Spektren. — **II. Qualitative Analyse.** Aufgabe 1: Analyse in der Bunsenflamme. Aufgabe 2: Spektren der Gase. Aufgabe 3: Photographische Aufnahme eines Spektrums. Aufgabe 4: Aufnahmeverfahren und Anregungsarten. Aufgabe 5: Bestimmung der Wellenlänge und Aufstellung einer Dispersionskurve. Aufgabe 6: Spektren und periodisches System. Aufgabe 7: Qualitative Analyse. Aufgabe 8: Das Arbeiten mit dem Projektor. Aufgabe 9: Koinzidenz und Reinheitsprüfung. — **III. Quantitative Analyse.** Aufgabe 10: Übersichtsanalyse. Aufgabe 11: Abhängigkeit des Spektrums von den Entladungsbedingungen. Aufgabe 12: Quantitative Analyse nach der Methode der homologen Linienpaare. Aufgabe 13: Photometrieren eines Spektrums. Aufgabe 14: Die photographische Platte. Aufgabe 15: Analyse durch Schwärzungsvergleich. Aufgabe 16: Drei- und Zweilinienverfahren. Aufgabe 17: Analyse durch Intensitätsvergleich. Aufgabe 18: Der Seidelsche Schwärzungswert und die Berücksichtigung des Untergrundes. Aufgabe 19: Das Rechenbrett. Aufgabe 20: Die serienmäßige Ausführung von Spektralanalysen. Aufgabe 21: Herstellung von Testlegierungen. Aufgabe 22: Quantitative Spektralanalyse mit dem visuellen Spektralphotometer. — **IV. Verfahren für besondere Zwecke.** Aufgabe 23: Erhitzungsanalyse. Aufgabe 24: Analyse von Salzen und festen, nichtmetallischen Proben. Aufgabe 25: Lokalanalyse. Aufgabe 26: Zerstörungsfreie Materialprüfung. Analyse von Hartmetallwerkzeugen mit Hilfe von homologen Linienpaaren. Aufgabe 27: Der Niederspannungsfunke. Aufgabe 28: Analyse von Lösungen. Aufgabe 29: Der Lundegårdh-Brenner und die Kaliumanalyse nach Schuhknecht-Waibel. Aufgabe 30: Absorptionsspektren. Aufgabe 31: Absorptionsspektren von Gasen. — Verzeichnis einiger Bücher und Tabellen. Spezialausdrücke zur Spektralanalyse. — Sachverzeichnis.

Als weitere Bände der Sammlung sind erschienen:

Band II: **Kolorimetrie und Spektralphotometrie.** Eine Anleitung zur Ausführung von Absorptions-, Fluoreszenz- und Trübungsmessungen an Lösungen. Von **Gustav Kortüm.** Zweite, verbesserte Auflage. Mit 97 Abbildungen im Text. VI, 236 Seiten. 1948. DMark 16.50

Band IV: **Polarographisches Praktikum.** Von Professor **J. Heyrovský.** Mit 90 Abbildungen im Text. VI, 118 Seiten. 1948. DMark 8.40

SERINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. Arnold Eucken, Göttingen, Bürgerstraße 50. — Verantwortlich für den Anzeigenteil: Hans-Georg Halfter, Berlin W 35, Reichpietschufer 20. — Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg. — Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg.
Printed in Germany.